JEAN-FRANCIS MARUCCO

EXERCICES DE CHIMIE DES SOLIDES

JEAN-FRANCIS MARUCCO

EXERCICES DE CHIMIE DES SOLIDES

Table des matières

Constantes

Vitesse de la lumière	c	$2{,}997\,925.10^{8}$ m.s^{-1}
Charge de l'électron	e	$1{,}602\,177.10^{-19}$ C
Constante de Faraday	$F = e\,N_A$	$9{,}6485.10^{4}$ C.mol^{-1}
Constante de Boltzmann	k	$1{,}380\,66.10^{-23}$ J.K^{-1}
		$8{,}6174.10^{-5}$ eV.K^{-1}
Constante des gaz parfaits	$R = k\,N_A$	$8{,}314\,51$ J.K^{-1}.mol^{-1}
Constante de Planck	h	$6{,}626\,08.10^{-34}$ J.s
	$\hbar = h/2\pi$	$1{,}054\,57.10^{-34}$ J.s
Nombre d'Avogadro	N_A	$6{,}022\,14.10^{23}$ mol^{-1}
Masse de l'électron	m_e	$9{,}109\,39.10^{-31}$ kg
Permittivité du vide	ε_0	$8{,}854\,19.10^{-12}$ J^{-1}.C^{2}.m^{-1}
	$4\pi\varepsilon_0$	$1{,}112\,65.10^{-10}$ J^{-1}.C^{2}.m^{-1}

Chapitre 1

Propriétés atomiques et moléculaires des éléments

- **Objectif** : Familiariser le lecteur avec des grandeurs atomiques fondamentales, nécessaires à l'étude des solides.
- **Prérequis** :

  1. Électronégativité
  2. Transfert de charges
  3. Énergie de stabilisation des orbitales moléculaires
  4. Champ cristallin
  5. Effet Jahn-Teller

Exercice 1.1. Électronégativité de Pauling et électronégativité d'Allred et Rochow

Pauling a défini l'électronégativité d'un atome comme une mesure de son pouvoir d'attirer les électrons à lui.

Allred et Rochow ont proposé de prendre comme mesure absolue de l'électronégativité d'un atome dans une molécule la force d'attraction électrostatique F s'exerçant entre la charge effective Z^* de cet atome et un électron supplémentaire placé dans le groupe de Slater le plus externe. Cet électron est supposé se situer à une distance r du noyau égale au rayon covalent r_{cov} de l'atome.

1°) Tracer la courbe « électronégativité de Pauling χ^P » en fonction de $Z^*/(r_{cov})^2$ pour les atomes suivants, dont on donne la valeur de r_{cov} (en pm) :

Li(122,5), Be(89), B(80), C(77), N(74), O(74), F(72), Si(117), P(110), S(104), Cl(99).

Les valeurs de χ^P sont :

Li(1), Be(1,5), B(2), C(2,5), N(3,05), O(3,5), F(4), Si(1,9), P(2,15), S(2,06), Cl(3).

2°) Dire pourquoi la définition de Allred et Rochow est plausible.

Rappelons les règles de Slater liées à l'effet d'écran des électrons de cœur d'un atome sur les électrons les plus externes.

Dans l'atome d'hydrogène (espèce monoélectronique), l'énergie d'attraction de l'électron sur une orbitale ne dépend que du nombre quantique principal n :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

où m et e sont la masse et la charge de l'électron, Z la charge du proton et h la constante de Planck. Pour un atome polyélectronique, cette relation est encore valable. Elle indique que les énergies des électrons sont de plus en plus négatives lorsque la charge nucléaire Z croît (E est proportionnelle à Z^2). Dans ces conditions, il devrait être plus difficile d'ioniser l'atome de lithium, en expulsant son électron $2s^1$ que l'atome d'hydrogène, ce qui est contraire à l'expérience. Ceci montre que l'électron externe du lithium ne subit pas le pouvoir attractif des trois protons. On en déduit qu'il est soumis à une charge nucléaire effective Z^* inférieure à la charge nucléaire réelle, à cause de l'action d'écrantage des électrons de cœur. Cette charge nucléaire effective Z^* peut se mettre sous la forme :

$$Z^* = Z - \Sigma S$$

où Z est la charge nucléaire réelle diminuée de la somme des constantes d'écran S propres à chaque type d'orbitale.

Slater a proposé des règles pour calculer la charge nucléaire effective à laquelle est soumis un électron dans un atome et que l'on peut résumer ainsi :

– les électrons situés à droite du groupe de l'électron considéré contribuent pour zéro à l'écrantage de cet électron ;

– tous les autres électrons appartenant au même groupe que cet électron provoquent chacun un effet d'écran de 0,35 unité de charge nucléaire (u.c.n.) ;

– si l'électron considéré est un électron s ou p de nombre quantique principal n, tous les électrons de nombre quantique $(n-1)$ font chacun un effet d'écran de 0,85 sur cet électron. Tous les électrons de nombre quantique $(n-2)$, $(n-3)$ font chacun un écrantage de 1 u.c.n ;

– si l'électron considéré est un électron d ou f, tous les électrons situés à gauche du groupe de cet électron lui font totalement écran (1 u.c.n.).

Ainsi, en prenant comme exemple le scandium Sc $(Z = 21)$ de structure électronique $1s^2$ $(2s,2p)^8(3s,3p)^8$ $3d^1$ $4s^2$, on peut dire que :

– pour tout électron 1s, l'écrantage provient de l'autre électron 1s qui contribue pour 0,35, d'où $Z^*(1s) = 21 - 0{,}35 = 20{,}65$;

– pour tout électron 2s ou 2p, il y a 2 sources d'écrantage : d'abord les 7 autres électrons 2s et 2p qui contribuent pour $0{,}35 \times 7 = 2{,}45$ u.c.n ; puis les 2 électrons 1s contribuent pour $2 \times 0{,}85 = 1{,}7$ u.c.n. Il vient alors : $Z^*(2s2p) = 21 - (2{,}45 + 1{,}7) = 16{,}85$ u.c.n. ;

– pour chaque électron 3s et 3p, il y a 3 sources d'écrantage : les 7 autres électrons 3s et 3p qui contribuent pour 2,45 u.c.n., les 8 électrons 2s et 2p qui contribuent pour $8 \times 0{,}85 = 6{,}8$ u.c.n. et les 2 électrons 1s qui font chacun un écrantage total de 1 u.c.n. On obtient donc : $Z^*(3sp) = 21 - (2{,}45 + 6{,}8 + 2) = 9{,}75$;

– pour l'électron 3d, l'écrantage provient des 18 électrons internes, soit $Z^*(3d) = 21 - 18$;

– Enfin, pour chaque électron 4s, il y a écrantage par l'autre électron 4s $(s = 0{,}35)$. Les 9 électrons de nombre quantique $n = 3$ contribuent pour $9 \times 0{,}85 = 7{,}65$ u.c.n. et les 10 électrons de nombres quantiques 1 et 2 contribuent pour 10 u.c.n. ; d'où :

$$Z^*(4s) = 21 - (0{,}35 + 7{,}65 + 10) = 3.$$

Des calculs de mécanique quantique (méthode du champ autoconsistant) ont permis d'affiner les résultats concernant les atomes les plus légers. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

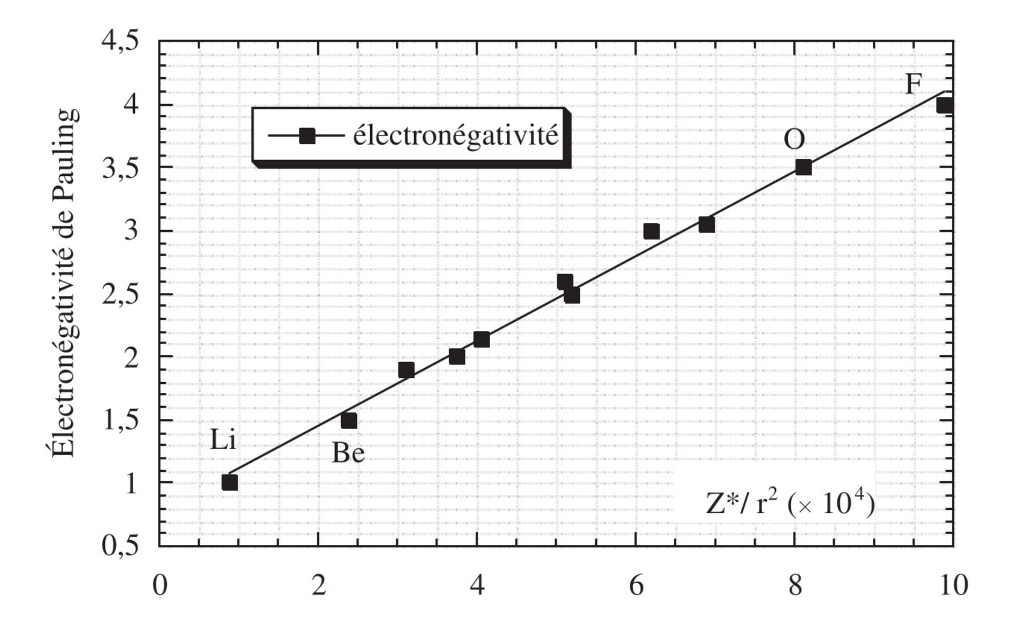
	Li	Be	B	C	N	O	F	Si	P	S	Cl
Z^*	1,3	1,95	2,4	3,1	3,8	4,45	5,1	4,3	4,9	5,5	6,1
r^2_{cov} (pm^2)	15 000	7 920	6 400	5 930	5 480	5 480	5 180	13 700	12 100	10 800	9 800
Z^*/r^2 ($\times 10^4$)	0,9	2,4	3,75	5,2	6,9	8,1	9,9	3,1	4,05	5,1	6,2

Allred et Rochow ont défini l'électronégativité comme étant la force F exercée par un atome sur ses électrons de valence s et p :

$$F = e^2 Z^*/r^2$$

Ils considèrent la charge nucléaire effective Z^* calculée à partir des règles de Slater et prennent comme rayon r, le rayon covalent r_{cov}.

1°) Si l'on trace la courbe « électronégativité de Pauling $\chi^P = f(Z^*/r^2)$ », on obtient une droite, qui traduit la proportionnalité de l'électronégativité de Pauling avec l'électronégativité de Allred et Rochow.



2°) Ces résultats les ont conduits à proposer la relation suivante (*Chimie des solides*, p. 19) :

$$\chi^{AR} = 3\,590 \frac{(Z^*)}{r^2_{cov}} + 0{,}744$$

Ils permettent également d'expliquer le comportement périodique des électronégativités de Pauling :

- les électronégativités augmentent de gauche à droite car Z^* croît et les électrons de valence sont donc plus fortement attirés par le noyau.
- lorsqu'on descend dans les groupes 1 et 2, Z^* reste souvent constant ; la faible diminution de χ est due à l'augmentation de la taille de l'atome. Les électrons de valence sont plus éloignés du noyau et subissent de sa part une attraction plus faible.

Exercice 1.2. Transfert de charge dans l'iodure de baryum

Détermination du transfert de charge dans l'iodure de baryum BaI_2 par la méthode de Sanderson (*Chimie des solides*, p. 20-35) :

1°) Calculer l'électronégativité intermédiaire $\langle\chi\rangle$, moyenne géométrique des électronégativités atomiques après leur égalisation. En déduire la variation $\Delta\chi = \langle\chi\rangle - \chi^S$ de chaque élément après formation de la molécule.

2°) En déduire $\Delta\chi_C$, variation de χ^S quand l'élément acquiert une charge entière (dite charge formelle) et en déduire le transfert de charge entre atomes dans le solide. Calculer le rayon ionique de Sanderson. On donne pour chacun des éléments :

	χ^S	r_C (pm)	Paramètre de Sanderson B
Ba	0,78	198	34,8
I	3,84	133	138,4

3°) Comparer le transfert de charge obtenu avec la valeur trouvée par la méthode de Mulliken-Jaffé. Données : Ba (a = 2,79 volts, b = 3,93 volts par électron) et I (a = 10,26 volts, b = 9,38 volts par électron).

1°) L'approche fondamentale de Sanderson est l'égalisation des électronégativités de deux éléments M et X lorsqu'ils sont combinés dans une molécule ou un solide de type MX_n. On peut démontrer l'équivalence entre électronégativité et potentiel chimique électronique, au signe près. Donc, cette égalisation des électronégativités traduit une tendance du système à atteindre un état d'équilibre, correspondant à une valeur constante et uniforme du potentiel chimique électronique.

Dans le cas du dioxyde de baryum, les électronégativités de Sanderson χ^S pour ces deux éléments ont pour valeurs respectives $\chi_{Ba} = 0{,}78$ et $\chi_I = 3{,}84$. L'électronégativité moyenne a pour expression :

$$\langle\chi\rangle = \sqrt[3]{\chi_{Ba} . \chi_I^2}$$

d'où la valeur $\langle\chi\rangle = 2{,}26$. On obtient donc la variation d'électronégativité pour les deux éléments :

- pour le baryum : $\Delta\chi = \langle\chi\rangle - \chi^S = 2{,}26 - 0{,}78 = 1{,}48$
- pour l'iode : $\Delta\chi = \langle\chi\rangle - \chi^S = 3{,}84 - 2{,}26 = 1{,}58$

2°) La variation $\Delta\chi_C$ de χ^S quand l'élément acquiert une charge entière a pour expression $\Delta\chi_C = 2{,}08\sqrt{\chi}$, ce qui donne :

$\Delta\chi_C = 1{,}93$ pour le baryum ;
$\Delta\chi_C = 4{,}08$ pour l'iode.

Le transfert de charge entre les deux éléments, selon Sanderson, est alors :

$\delta_{Ba} = \Delta\chi/\Delta\chi_C = 1{,}48/1{,}93 = 0{,}78$ pour le baryum ;
$\delta_I = -\Delta\chi/\Delta\chi_C = -1{,}58/4{,}08 = -0{,}39$ pour l'iode.

Le rayon ionique de chaque élément partiellement chargé devient alors :

$$r_{Ba} = r_C - B\delta = 198 - 34{,}8 \times 0{,}78 = 171 \text{ pm}$$

et

$$r_I = 133 - 138{,}4 \times (-0{,}39) = 187 \text{ pm}$$

La distance Ba-I ainsi obtenue a pour valeur 358 pm qui est très proche de la valeur expérimentale 359 pm.

On voit donc que :

- selon Sanderson, les charges des ions peuvent être très différentes des charges formelles, +0,78 au lieu de +2 pour le baryum et −0,39 au lieu de −1 pour l'iode. Ces faibles charges traduisent une forte contribution covalente à la liaison Ba-I.
- les rayons des atomes peuvent être fortement modifiés suivant le type de liaison. Le rayon ionique de Ba, ici égal à 171 pm, est bien différent de la valeur unique de 206 pm de la table de Shannon et Prewitt.

3°) L'égalité des potentiels chimiques électroniques du baryum et de l'iode conduit à la relation entre les deux électronégativités $\chi_{Ba} = 2\chi_I$. Mulliken et Jaffé proposent une expression basée sur la variation de l'électronégativité χ avec le transfert de charge δ, telle que :

$$\chi = a + b\delta$$

En appliquant cette relation à l'égalité des potentiels chimiques, il vient :

$$\chi_{Ba} = a_{Ba} + b_{Ba}\delta_{Ba} = 2\chi_I = 2\,a_I + 2\,b_I\delta_I \quad \text{avec} \quad \delta_{Ba} = -2\delta_I$$

On obtient le transfert de charge pour le baryum :

$$\delta_{Ba} = 2\,a_I - a_{Ba}/b_{Ba} + 2\,b_I$$

soit :

$$\delta_{Ba} = (10{,}6 \times 2) - 2{,}79/3{,}93 + (9{,}38 \times 2) = 0{,}78$$

ce qui donne $-0{,}78/2 = -0{,}39$ pour l'iode.

Il est donc remarquable que la méthode de Mulliken-Jaffé, applicable aux molécules, donne le même transfert de charge que la technique de Sanderson applicable aux solides. Cela indique aussi que la notion de charge formelle, bien que pratique, est loin de la réalité.

Exercice 1.3. Énergie de stabilisation des orbitales moléculaires

À partir du tableau 1-16 (*Chimie des solides*, p. 50), calculer l'énergie des orbitales d du cuivre quand celui-ci est entouré de 4 ligands distribués selon un plan carré. Comparer l'énergie de stabilisation des orbitales moléculaires de cette géométrie avec l'ESOM de l'octaèdre.

Dans une structure plan carré de symétrie D_{4h} les ligands se trouvent répartis sur les sites 2, 3, 4 et 5 de la figure 1.32 (*Chimie des solides*, p. 49) tandis que le métal se trouve situé au centre du carré. Chaque ligand apporte sa contribution aux énergies de stabilisation et de déstabilisation des orbitales de la manière suivante.

Les OM liantes sont stabilisées, par rapport aux OA des ligands, de $\Delta E_C = -e_\sigma$ (*Chimie des solides*, figure 1.31, p. 48) tandis que les OM antiliantes sont déstabilisées de $\Delta E_C = +e_\sigma$. Cette énergie $|\Delta E_C| = e_\sigma$ peut se mettre sous la forme : $\Delta E_C = A^2 e_\sigma$, où A est la contribution du ligand par l'intermédiaire de l'OA considérée, tandis que l'énergie e_σ est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement entre les orbitales du cation M et celles des ligands L. La valeur de e_σ dépend donc de chaque système dans des proportions qui peuvent être très variables. Sa valeur absolue est difficile à estimer, mais on l'utilise comme unité de mesure pour effectuer un classement énergétique des orbitales au sein d'un même système.

Ainsi prenons le cas de l'orbitale cationique $d(x^2 - y^2)$ qui interagit avec les OA p_z des 6 ligands en symétrie O_h. La direction de chaque liaison M-L est caractérisée par un angle φ selon l'axe Mx et un angle θ selon l'axe Mz, comme on le voit sur la figure 1.32. On obtient alors la contribution A d'un ligand en considérant l'expression analytique $f(\varphi, \theta)$ de l'OA considérée et en portant les valeurs de θ et de φ correspondant à ce ligand dans l'expression de l'OA. On a, dans le cas de l'OA $d(x^2 - y^2)$:

$$f(\varphi, \theta) = \sqrt{3/2}[\sin^2 \theta(\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi].$$

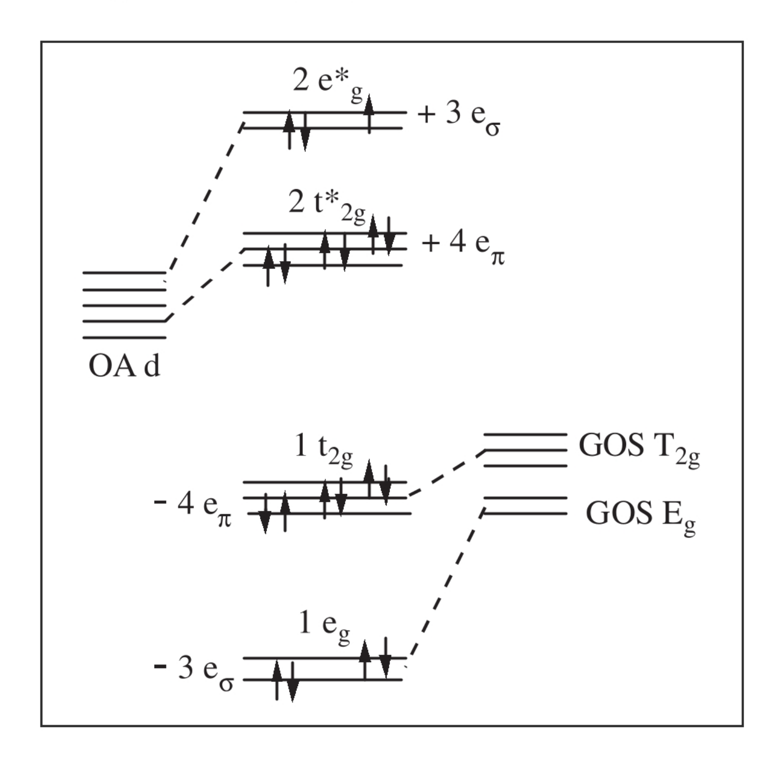
On obtient alors le tableau suivant :

Ligand	θ	φ	$\sqrt{3/2}$ $[\sin^2 \theta(\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi]$	A	A^2
1	0	0	$\sqrt{3/2}\,[0(1-0)]$	0	0
2	$\pi/2$	0	$\sqrt{3/2}\,[1(1-0)]$	$\sqrt{3/2}$	3/4
3	$\pi/2$	$\pi/2$	$\sqrt{3/2}\,[1(0-1)]$	$-\sqrt{3/2}$	3/4
4	$\pi/2$	$\pi/2$	$\sqrt{3/2}[1(0-1)]$	$-\sqrt{3/2}$	3/4
5	$\pi/2$	$-\pi/2$	$\sqrt{3/2}\,[0(0-1)]$	$-\sqrt{3/2}$	3/4
6	$0(-\pi)$	0	$\sqrt{3/2}\,[0(1-0)]$	0	0

La somme des 6 interactions entre les OA des ligands (par exemple les OA p_z des ligands donneurs π (Cl^- ou O^{2-}) avec l'OA $d(x^2-y^2)$ donne alors pour les 6 ligands 1, 2, 3, 4, 5 et 6 :

$$|\Delta E_C| = A^2 e_\sigma = [0 + 3/4 + 3/4 + 3/4 + 3/4 + 0]e_\sigma = 3\ e_\sigma$$

On obtient un résultat identique avec l'OA dz^2. Les calculs de même type effectués avec les OA d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} conduisent au résultat commun $|\Delta E_C| = A^2\, e_\pi = 4\, e_\pi$, où $4\, e_\pi$ représente l'énergie de stabilisation des OA anioniques combinées sous forme de GOS de symétrie T_{2g}. Tous ces résultats conduisent au diagramme énergétique d'OM suivant :



L'énergie de stabilisation des OM (ESOM) a pour valeur, en considérant que toutes les OM stabilisées ($1e_g$ et $1\ t_{2g}$) sont occupées par les électrons provenant des OA des ligands (ligands donneurs π) et que les OM déstabilisées ($2e_g^*$ et $2t_{2g}^*$) sont occupées par les m + n électrons d du cation (ici Cu^{2+} d^9) :

$$\begin{aligned} \text{ESOM}\,(O_h) &= -(4 \times 3\, e_\sigma) - (6 \times 4\, e_\pi) + (m \times 4\, e_\pi) + (n \times 3\, e_\sigma) \\ &= -12\, e_\sigma - 24\, e_\pi + 4m\, e_\pi + 3n\, e_\sigma \end{aligned}$$

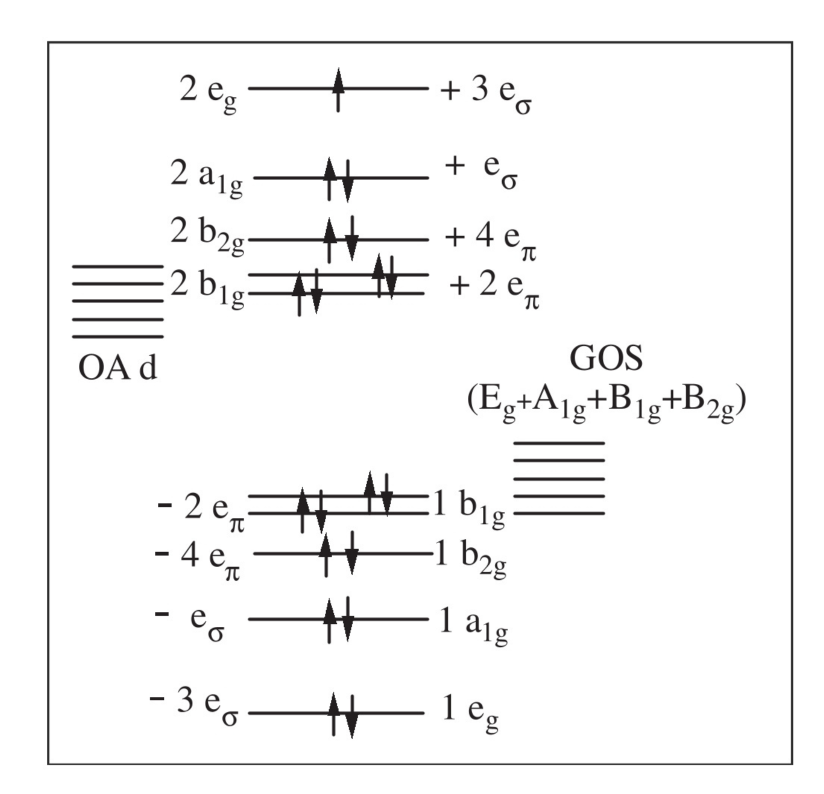
Il convient de remarquer que l'énergie e_π est considérée comme négligeable, si bien que l'ESOM (O_h), dans le cas du cuivre de structure $d^9 = (t_{2g})^6 + (e_g)^3$, a pour valeur :

$$\text{ESOM}\,(O_h) = -12\, e_\sigma - 24\, e_\pi + (6 \times 4\, e_\pi) + (3 \times 3\, e_\sigma) = -3\, e_\sigma$$

Dans le cas d'un complexe plan carré de symétrie D_{4h}, ce sont les sites 2, 3, 4 et 5 qui sont impliqués et les valeurs des contributions A^2 des 4 ligands sont données par le tableau. Les valeurs des énergies de « déstabilisation » des OM antiliantes sont alors :

$$E[d(x^2 - y^2)] = A^2\, e_\sigma = [3/4 + 3/4 + 3/4 + 3/4]e_\sigma = 3e_\sigma \quad (\text{OM } 2b_{1g})^*$$
$$E[d(z^2)] = A^2\, e_\sigma = [1/4 + 1/4 + 1/4 + 1/4]e_\sigma = e_\sigma \quad (\text{OM } 2a_{1g})^*$$
$$E[d(xy)] = A^2\, e_\pi = [1 + 1 + 1 + 1]e_\sigma = 4e_\pi \quad (\text{OM } 2b_{2g})^*$$
$$E[d(xz)] = A^2\, e_\pi = [1 + 0 + 1 + 0]e_\sigma = 2e_\pi \quad (\text{OM } 2e_g)^*$$
$$E[d(yz)] = A^2\, e_\pi = [0 + 1 + 0 + 1]e_\sigma = 2e_\pi \quad (\text{OM } 2e_g)^*$$

Comme en symétrie O_h, les OM liantes sont stabilisées et occupées par les électrons provenant des ligands, tandis que les OM antiliantes sont déstabilisées et occupées par les électrons du métal. Ce qui est une vue de l'esprit, les électrons étant indiscernables ! D'où le diagramme d'OM :



On obtient alors pour l'ESOM (D_{4h}) :

$$\text{ESOM}(D_{4h}) = -(2 \times 3\, e_\sigma) - (2 \times e_\sigma) - (2 \times 4\, e_\pi) - (4 \times 2\, e_\pi)$$
pour les OM liantes
$$+ (4 \times 2\, e_\pi) + (2 \times 4\, e_\pi) + (2 \times e_\sigma) + (1 \times 3\, e_\sigma)$$
pour les OM antiliantes

d'où la valeur de l'ESOM :

$$(\mathrm{D_{4h}}) = -8\,\mathrm{e_\sigma} + (2 \times \mathrm{e_\sigma}) + (1 \times 3\,\mathrm{e_\sigma}) = -3\,\mathrm{e_\sigma}.$$

Le résultat est identique à celui trouvé en symétrie $\mathrm{O_h}$, ce qui indique que les deux structures sont également possibles. En effet, on trouve pour le cuivre, le platine et le palladium de nombreux complexes plans carrés.

Exercice 1.4. Effet Jahn-Teller

Dans le composé $KCrF_3$, le chrome possède un nombre de coordination 6. L'analyse structurale permet d'obtenir les distances Cr–F : on localise 2 atomes de fluor à 200 pm de l'atome de chrome et 4 atomes de fluor distants de 214 pm. Expliquer cet écrasement de l'octaèdre.

Par contre, dans K_2CuF_4, on observe une élongation de l'octaèdre avec 4 atomes de fluor à 192 pm de l'atome de cuivre et 2 atomes de fluor à 222 pm. Quelle est la différence avec le premier cas ? En déduire les diagrammes d'orbitales moléculaires en accord avec ces deux résultats.

1°) Cas de $KCrF_3$

Le potassium ayant une charge formelle unique de + 1 et le fluor une charge unique de – 1, le chrome ($3d^5\ 4s^1$) est donc sous la forme 2+, c'est-à-dire d^4. Le fluor est un ligand haut spin et induit une structure électronique $(t_{2g})^3(e_g)^1$ pour le Cr^{2+}. La déformation de l'octaèdre sous forme d'écrasement (z-in) provient d'un excès de charge négative dans le plan xy, provoquant une répulsion plus grande des ligands. L'électron $(e_g)^1$ est donc localisé sur l'OA $d(x^2 - y^2)$. L'octaèdre O_h est déformé en symétrie D_{4h}. Et il y a, comme le stipule le théorème de Jahn et Teller, diminution de la symétrie et abaissement de l'énergie de l'orbitale $d(x^2 - y^2)$. Le diagramme d'OM est modifié comme suit :

Remarques :

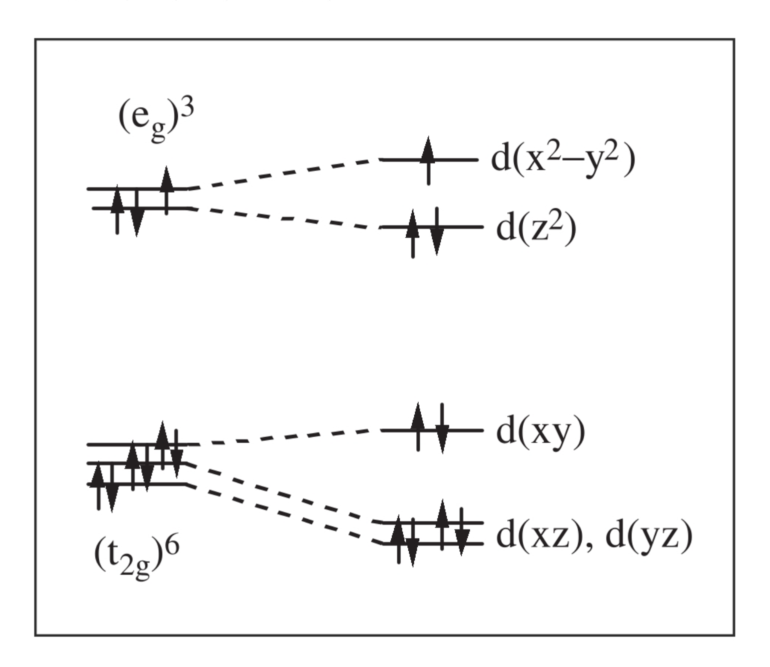
a) Dans le cas du difluorure de chrome divalent CrF_2, on observe 2 atomes de fluor à 243 pm du chrome et 4 atomes de fluor à 200 pm. Cette structure correspond à une élongation de l'octaèdre, donc à

une répulsion plus forte suivant l'axe z (z-out). Le diagramme d'OM précédent sera inversé, d'une part en ce qui concerne l'éclatement des OA e_g, et d'autre part en ce qui concerne les OA t_{2g}.

b) Le trifluorure de manganèse MnF_3 possède une structure présentant également un étirement, mais avec 3 distances Mn-F inégales : 179 pm, 191 pm et 209 pm.

2°) Cas de K_2CuF_4

Le cuivre divalent possède une structure électronique d^9, c'est-à-dire $(t_{2g})^6(e_g)^3$. Les distances Cu-F, plus élevées dans la direction z, traduisent une répulsion plus grande selon cette direction et une répartition électronique $(dz^2)^2d(x^2 - y^2)^1$. Le schéma d'OM est alors le suivant :



Ces déformations de l'octaèdre sont importantes avec le cuivre. En effet, le difluorure CuF_2 présente 4 distances Cu-F de 193 pm et 2 distances Cu-F de 227 pm. De même dans le dichlorure, où 4 distances Cu-Cl sont de 230 pm et 2 distances Cu-Cl de 295 pm.

Chapitre 2

Structures cristallines. Énergie réticulaire

- **Objectif** : Montrer au lecteur comment prévoir la structure cristalline d'un composé à partir des rayons ioniques. Calculer l'énergie réticulaire de composés réels stables ou de composés instables.
- **Prérequis** :
  1. Principales structures cristallines
  2. Règle des rayons ioniques
  3. Énergie réticulaire
  4. Cycle de Born-Haber

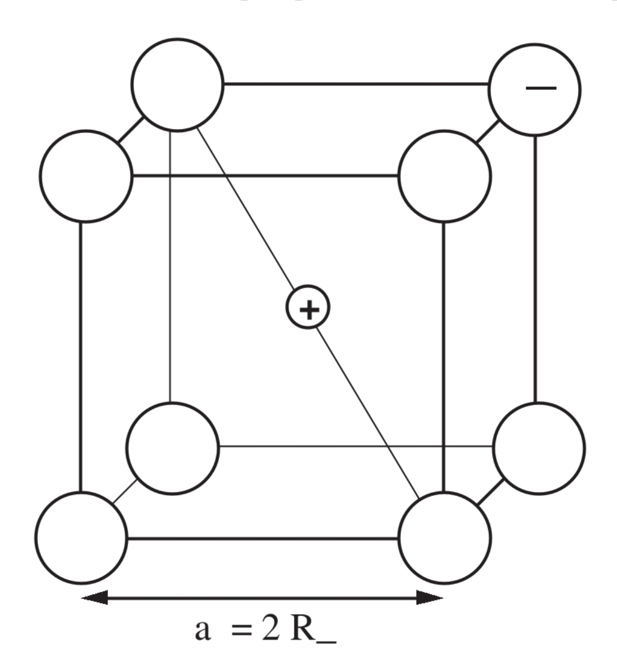
Exercice 2.1. Sites cristallographiques interstitiels

Déterminer la valeur du rapport ρ_{min} dans le cas de sites interstitiels respectivement cubique, octaédrique et tétraédrique.

Dans tous les cas de figure, les cations de rayon r_+ et les anions de rayon R_- sont considérés comme des sphères dures tangentes entre elles.

a) Site cubique simple (coordinence 8)

La structure cubique simple (CS) est représentée par un cube d'arête a dont les sommets sont occupés par l'anion et le centre par le cation.



Le long de la diagonale du cube, on a :

$$a\sqrt{3} = 2\ r_+ + 2\ R_-, \quad \text{avec} \quad a = 2\ R_-$$

d'où :

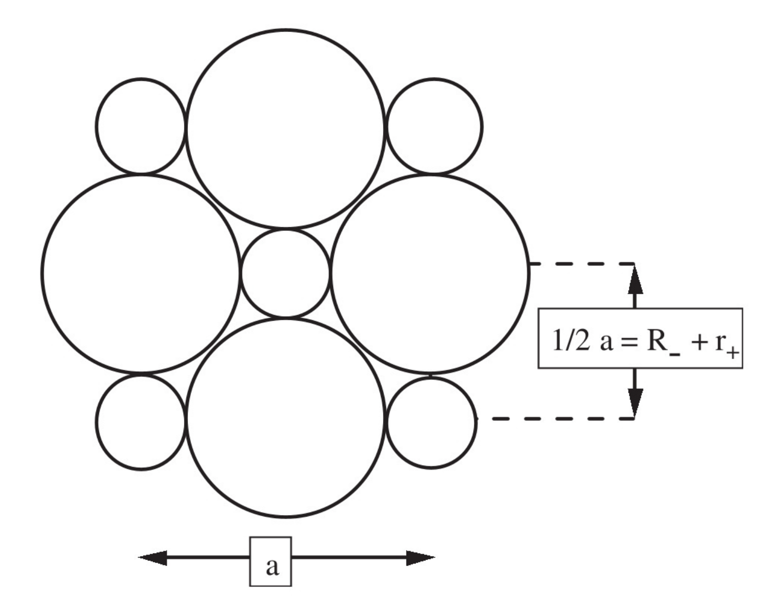
$$\sqrt{3} = 1 + r_+/R_-$$

soit :

$$\mathbf{r_+/R_- = \rho = \sqrt{3} - 1 = 0{,}732}$$

b) Site octaédrique (coordinence 6)

Dans la structure cubique face centrée (CFC), le site octaédrique, occupé par un cation, est situé au centre d'un carré dont les sommets sont également occupés par des cations, tandis que les anions sont situés au milieu des arêtes de longueur **a**.



Le long d'une diagonale, on a 4 $R_- = a\sqrt{2}$ d'où $R_- = a\sqrt{2}/4$

$$\begin{aligned}(R_- + r_+)/R_- &= 1 + (r_+/R_-)\\ &= a/2/[a/2(\sqrt{2}/2)]\\ &= \sqrt{2}\end{aligned}$$

d'où :

$$\mathbf{r_+/R_- = \rho = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414}$$

c) Site tétraédrique (coordinence 4)

Les anions sont aux sommets d'un cube d'arête a/2 et répartis de manière à former un tétraèdre. Ils sont tangents le long de la diagonale d'une face. Le site T est au centre du cube, au milieu de la diagonale du tétraèdre.
On a :

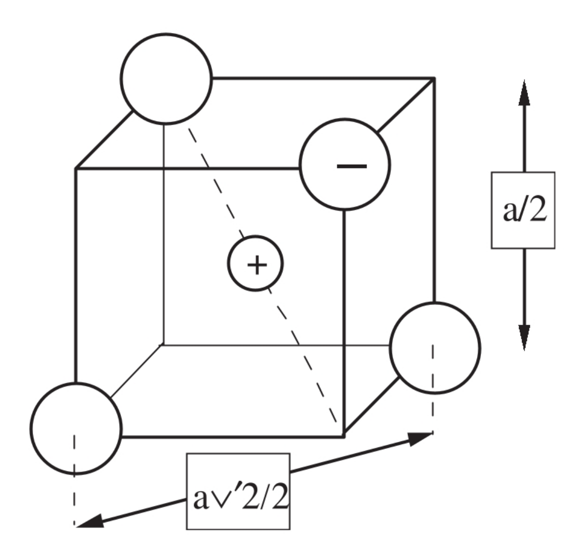
$$\begin{aligned}(R_- + r_+) &= 1/2(a\sqrt{3}/2)\\ &= a\sqrt{3}/4 \qquad \text{avec} \quad R_- = 1/4(a\sqrt{2})\end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned}(R_- + r_+)/R_- &= \sqrt{3}/\sqrt{2}\\ &= 1 + r_+/R_-\end{aligned}$$

et

$$\mathbf{r_+/R_- = \rho = \sqrt{3}/\sqrt{2} - 1 = 0{,}225}$$



Les valeurs obtenues sont les valeurs minimales, si bien que l'on peut prévoir, en fonction de ρ, la position des cations dans les structures simples.

$0{,}414 > \rho > 0{,}225$	occupation du site T
$0{,}732 > \rho > 0{,}414$	occupation du site O
$\rho > 0{,}732$	occupation du site cubique simple.

Exercice 2.2. Prévision de la structure cristalline de composés ABO_2 et ABO_3

Quelles sont les structures adoptées par les composés suivants ?

$CuFeO_2$, $AgCoO_2$, $LiVO_2$, $LiTiO_2$, $InFeO_3$, $VCrO_3$, $CoTiO_3$, $NiMnO_3$, $MgVO_3$, $CaZrO_3$, $LaMnO_3$, $SrMnO_3$, $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, $LaCrO_3$.

On donne les rayons ioniques r_i, le nombre de coordination est indiqué, si besoin est, entre parenthèses :

cation	Li^+	Na^+	Ag^+	Pt^+	Cu^+	Hg^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Be^{2+}	Al^{3+}
r_i (pm)	90	102	81	74	60	83	149(2) 175(12)	158	148	103	41(4) 59(6)	67,5
cation	Fe^{3+}	In^{3+}	Co^{3+}	Ni^{3+}	Mn^{3+}	V^{3+}	Ti^{3+}	Ti^{4+}	V^{4+}	Mn^{4+}	Zr^{4+}	La^{3+}
r_i (pm)	79	94	75	74	78,5	78	81	74,5	72	67	86	150

1°) Composés ABO_2

Plusieurs structures se présentent, ordonnées ou non, de type $NaFeO_2$ ou $LiFeO_2$, ou bien delafossite. Ces structures vont dépendre des rayons ioniques et la carte de structure est représentée sur la figure 2.12 (*Chimie des solides*, p. 75).

$CuFeO_2$: ce composé correspond à $Cu^+Fe^{3+}O_2$. C'est le minéral naturel appelé delafossite. L'élément A a un rayon ionique de 60 pm (0,6 Å) et l'élément B un rayon de 79 pm (0,79 Å). Sa structure a pour caractéristique une coordination 2 pour le cuivre et 6 pour le fer. C'est aussi le cas de $AgCoO_2$.

$LiVO_2$: les rayons ioniques de 90 pm et 78 pm sont à la frontière $M_IM_{III}O_2$ rhomboédrique-quadratique. Il y a donc ambiguïté. Mais on constate que si $\rho' = r(M_{III})/r(M_I) < 0{,}87$, c'est la structure rhomboédrique qui l'emporte, tandis que si $r(M_{III})/r(M_I) > 0{,}87$, c'est la structure quadratique qui est observée. On a les structures rhomboédriques, de type α-$NaFeO_2$ ($\rho' = 0{,}68$), suivantes :

$$LiVO_2\,(\rho' = 0{,}86),\ LiCoO_2\,(\rho' = 0{,}83) \quad \text{ou} \quad LiNiO_2\,(\rho' = 0{,}82).$$

$LiTiO_2$: $\rho' = 0{,}9$ implique une structure quadratique. C'est aussi le cas de $LiFeO_2$ ($\rho' = 0{,}88$), de $LiScO_2$ ($\rho' = 1$) ou $LiInO_2$ ($\rho' = 1{,}04$).

2°) Composés ABO_3

Il existe deux familles principales, les structures ilménite-corindon (figs. 2.20-21, *Chimie des solides*, p. 83), lorsque les atomes A et B sont de natures identiques et de rayons ioniques voisins, et la structure pérovskite (fig. 2.23, *Chimie des solides*, p. 85) si l'atome A est un élément alcalin, alcalino-terreux ou une terre rare, de rayon ionique élevé,

et l'élément B un élément de transition, de rayon ionique plus faible. Les pérovskites respectent la relation de Goldschmidt :

$$(R_A + R_O) = t\sqrt{2}(R_B + R_O)$$

où R_A, R_B et R_O sont les rayons ioniques de A, de B et de l'oxygène ; t est le facteur de tolérance tel que $0{,}8 < t < 1{,}1$.

Dans le cas des composés pour lesquels $t < 0{,}8$, caractérisant des oxydes dont les cations ont des rayons ioniques et des propriétés voisins, on observe des structures corindon ou ilménite. D'une manière générale, les oxydes de formule $A^{3+}B^{3+}O_3$ adoptent la structure désordonnée corindon. C'est le cas de $V^{3+}Cr^{3+}O_3$, $In^{3+}Fe^{3+}O_3$. Par contre, les oxydes $A^{2+}B^{4+}O_3$ adoptent la sur-structure ordonnée ilménite comme $Co^{2+}Ti^{4+}O_3$, $Ni^{2+}Mn^{4+}O_3$ ou $Mg^{2+}V^{4+}O_3$.

Les autre oxydes, $CaZrO_3$, $LaMnO_3$, $SrMnO_3$, $SrTiO_3$, $LaAlO_3$ et $LaCrO_3$, possèdent la structure pérovskite.

Exercice 2.3. Spinelles normaux et spinelles inverses

Les oxydes Mn_3O_4, $NiCr_2O_4$, $TiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $ZnFeCrO_4$ et Fe_3O_4 possèdent la structure spinelle $[A]_T[B_2]_OO_4$.

1°) Montrer qu'en considérant les rayons ioniques, ce fait expérimental s'explique difficilement.

2°) Montrer qu'à partir des énergies de stabilisation du champ cristallin en symétrie octaédrique et tétraédrique, ces structures ne sont plus anormales.

Dans le cas des oxydes Mn_3O_4, Fe_3O_4 et $TiFe_20_4$ ayant des états de valences mixtes de Mn et Fe, prévoir, à partir des énergies de stabilisation du champ cristallin en symétrie octaédrique et tétraédrique, quel type de structure normale ou inverse aura chacun de ces oxydes. On admettra que l'ion oxygène est un ion de type haut spin.

Données : Ti ([Ar] $3d^24s^2$), Mn ([Ar] $3d^54s^2$) et Fe ([Ar]$3d^64s^2$). On rappelle que $\Delta_T = 4/9\ \Delta_O$. On donne les valeurs du paramètre de champ cristallin :

Cation		(rayon O-T en pm)	$\Delta_O(cm^{-1})$
d^1	Ti^{3+}	74,5-56	20 100
d^3	Cr^{3+}	73,5 (O)	17 600
d^4	Mn^{3+}	78,5 (O)	21 000
	Cr^{2+}	94(O)	14 000
d^5	Mn^{2+}	97-80	7 500
	Fe^{3+}	78,5-63	14 000
d^6	Fe^{2+}	92-77	9 350
d^8	Ni^{2+}	83-69	8 600

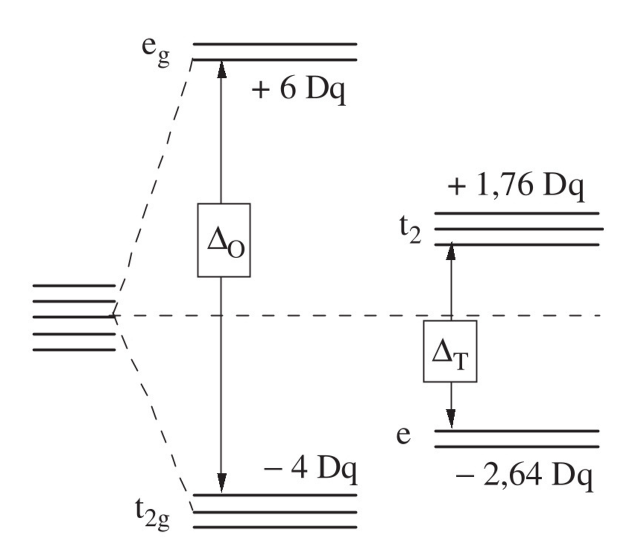
Les spinelles ont la structure du minéral naturel $MgAl_2O_4$ appelé spinelle. La maille élémentaire est composée de 8 motifs AB_2O_4 comprenant 32 atomes d'oxygène. Ces atomes d'oxygène constituent un sous-réseau anionique CFC comprenant 32 sites [O] et 64 sites [T].

1°) Un spinelle $[A^{2+}]_T[(B^{3+})_2]_OO_4$ est dit normal quand les cations divalents occupent les sites tétraédriques et les cations trivalents occupent les sites octaédriques. Par contre, si la répartition est $[B^{3+}]_T[A^{2+}B^{3+}]_OO_4$, on parlera de spinelle inverse. Dans le spinelle naturel $MgAl_2O_4$, les rayons ioniques du magnésium (71 pm) et de l'aluminium (68 pm) sont proches, tandis que celui de l'oxygène est de 126 pm. Le rapport $\rho = r_+ / R_-$, pour Mg^{2+}, est égal à $0{,}559 > 0{,}414$, valeur impliquant une localisation octaédrique ; il en va de même pour Al^{3+} : ρ est égal 0,535, impliquant aussi une localisation octaédrique. L'occupation des sites tétraédriques est donc en contradiction avec

la règle d'occupation des sites observée pour les oxydes simples. C'est aussi le cas de $[Mn^{2+}][(Mn^{3+})_2]O_4$, pour lequel ρ (Mn) = 0,63 et de $NiCr_2O_4$ où ρ (Ni) = 0,54 et ρ (Cr) = 0,60, ainsi que de $TiFe_2O_4$. Les valeurs des rayons ioniques impliquent une occupation des sites O et non des sites T. On estime que seules des considérations électrostatiques peuvent expliquer la structure des spinelles. Dans le cas des éléments de transition, c'est l'énergie de stabilisation du champ cristallin qui permet d'interpréter l'occupation des sites T et O.

2°) En symétrie O_h, il y a éclatement des niveaux d en deux sous-niveaux, t_{2g} et e_g, séparés énergétiquement de $\Delta_O = 10$ Dq. En symétrie tétraédrique, cet éclatement devient $\Delta_T = 4/9\ \Delta_O$, c'est-à-dire 0,44 Δ_O, avec inversion des deux sous-niveaux, qui deviennent t_2 ($\equiv t_{2g}$) et e ($\equiv e_g$). Ce qui donne les valeurs des énergies des niveaux e (-6 Dq $\times$ 0,44 = $-2{,}64$ Dq) et t_2 (+4 Dq $\times$ 0,44 = 1,76 Dq).

La comparaison des énergies des deux symétries est reportée sur la figure suivante :



On peut réunir, dans un tableau, l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) des deux symétries, en les comparant et en déterminant la différence des 2 ESCC.

On peut donc déjà tirer une conclusion simple : le site octaédrique est le site correspondant à l'état le plus stable. Maintenant, il faut considérer les cas particuliers dans lesquels les valeurs de Δ_O sont très différentes lorsqu'on passe d'un élément à un autre.

Considérons le spinelle $TiFe_2O_4$ contenant Ti^{3+} et les deux états d'oxydation du fer, Fe^{2+} et Fe^{3+}. Examinons les 3 possibilités, en considérant les valeurs de $Dq = 1/10\Delta_O$ et $\Delta_T = 4/9\Delta_O$:

Éléments	ESCC (O_h) (unité Dq)	ESCC (T_d) (unité Dq)	ESCC (O_h) – ESCC (T_d)	Site préférentiel
d^1	−4	−2,64	−1,36	B
d^2	−8	−5,28	−2,72	B
d^3	−12	−3,52	−8,48	B
d^4	−6	−1,76	−4,24	B
d^5	0	0	0	A ou B
d^6	−4	−2,64	−1,36	B
d^7	−8	−5,28	−1,36	B
d^8	−12	−3,52	−8,48	B
d^9	−6	−1,6	−4,4	B
d^{10}	0	0	0	A ou B

a) spinelle normal $(Fe^{2+})_T(Fe^{3+}Ti^{3+})_OO_4$

En prenant les ions dans l'ordre, l'énergie de stabilisation totale est :

$$\Sigma\,(\text{ESCC}) = (-2{,}63 \times 935) + 0 + (-4 \times 2\,010) = -10\,500\ \text{cm}^{-1}$$

b) spinelle inverse $(Ti^{3+})_T(Fe^{2+}Fe^{3+})_OO_4$

$$\Sigma\,(\text{ESCC}) = (-2{,}63 \times 2\,010) + (-4 \times 935) + 0 = -9\,050\ \text{cm}^{-1}$$

c) spinelle inverse $(Fe^{3+})_T(Fe^{2+}Ti^{3+})_OO_4$

$$\Sigma\,(\text{ESCC}) = 0 + (-4 \times 935) + (-4 \times 2\,010) + 0 = -11\,780\ \text{cm}^{-1}$$

Ce dernier cas correspond à l'énergie de stabilisation la plus basse, donc à l'état le plus stable. Il place le fer ferrique en site T. Ce spinelle est inverse.

En procédant de même avec les autres spinelles, on voit que :

- $Mn_3O_4 \equiv Mn^{2+}(Mn^{3+})_2O_4$ est un spinelle normal $[Mn^{2+}]_T[(Mn^{3+})_2]_OO_4$
- $Fe_3O_4 \equiv Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$ est un spinelle inverse $[Fe^{3+}]_T[(Fe^{2+})(Fe^{3+})]_OO_4$
- $NiCr_2O_4$: spinelle normal ;
- $ZnFe_2O_4$: on ne peut rien déduire de l'ESCC = 0 pour les 2 cations, mais le zinc va préférentiellement sur les sites tétraédriques ;
- $ZnFeCrO_4$: les configurations $[Zn^{2+}]_T[Fe^{3+}Cr^{3+}]_OO_4$ et $[Fe^{3+}]_T[Zn^{2+}Cr^{3+}]_OO_4$ ont même ESCC (−12 Dq), tandis que la configuration inverse $[Cr^{3+}]_T[Fe^{2+}Fe^{3+}]_OO_4$ est moins stable avec une ESCC de −3,35 Dq. Des 2 premières structures, c'est celle où le zinc est en site T qui est observée.

D'une manière générale, il existe des spinelles plus désordonnés et l'on définit un paramètre γ donnant la fraction d'ions A^{2+} sur les sites O :

$\gamma = 0$ spinelle normal (exemple Mg Al2O4)
$\gamma = 1$ spinelle inverse (exemple TiMg2O4)
$\gamma = 0{,}67$ arrangement au hasard de A et B.

Les interactions entre les éléments de transition conduisent aux valeurs de γ suivantes :

	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Al^{3+}	0	0,3	0	0	0,75	0,4	0
Cr^{3+}	0	0	0	0	0	0	0
Fe^{3+}	0,9	0,2	1	1	1	1	0
Mn^{3+}	0	0	0,67	0	1	0	0
Co^{3+}	–	–	–	0	–	–	0

Exercice 2.4. Expression de l'énergie réticulaire de Born-Landé

L'énergie cristalline, résultant de l'énergie d'interaction coulombienne E_C entre ions et de l'énergie de répulsion électronique E_r, a pour expression (Born-Landé) :

$$U_R = E_c + E_r = -\frac{NA_{M_{z_+z_-}}}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$$

Déterminer l'expression de l'énergie réticulaire pour le système à l'équilibre quand $r = r_{equil}$.

Pour déterminer l'expression de l'énergie à l'équilibre, il faut dériver U_R par rapport à la distance r. Il vient :

$$\frac{dU_R}{dr} = \frac{NA_{M_{z_+z_-}}\, e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} - \frac{B}{r^{n+1}} = 0 \quad \text{pour} \quad r = r_0$$

D'où :

$$B = \frac{1}{n}\frac{NA_{M_{z_+z_-}}\, e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{r_0^{n+1}}{r_0^2}$$

soit :

$$= \frac{1}{n}\frac{NA_{M_{z_+z_-}}\, e^2}{4\pi\varepsilon_0} r_0^{n-1}$$

En portant cette expression de B dans l'expression générale de U_R, on obtient :

$$U_R = -\frac{NA_{M_{z_+z_-}}\, e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

c'est-à-dire :

$$U_R = -\frac{NA_{M_{z_+z_-}}\, e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

C'est l'équation de Born-Landé, avec $\varepsilon_0 = 8{,}854.10^{-12}$ F.m^{-1}, $e = 1{,}6.10^{-19}$ C et $N = 6{,}22.10^{23}$.

Exercice 2.5. Énergie réticulaire et stabilité du monoxyde de chrome CrO

L'oxyde de chrome divalent CrO n'a jamais pu être préparé, contrairement aux autres monoxydes de la première période des éléments de transition. Son enthalpie standard de formation ΔH_f° est inconnue et on se propose de la déterminer, après avoir calculé son énergie réticulaire à partir de la relation de Kapustinskii :

$$U_0(\text{kJ.mol}^{-1}) = \frac{120\,200\,v}{r_c + r_a} z_+ z_- \left[1 - \frac{34{,}5}{r_c + r_a}\right]$$

Données :

$$r_c = 87 \text{ pm} \qquad r_a = 126 \text{ pm}$$

Énergie de dissociation de O_2(gaz) : 494,6 kJ.mol^{-1}

Enthalpie de vaporisation de Cr : 356 kJ.mol^{-1}

Potentiels d'ionisation de Cr : $I_1 = 6{,}76$ eV et $I_2 = 16{,}5$ eV

Affinités électroniques de l'oxygène : $A_1 = 1{,}46$ eV et $A_2 = -8{,}75$ eV

1°) Calculer ΔH_f°(CrO). Que penser du résultat obtenu ?

2°) Peut-on expliquer l'instabilité de CrO si on connaît l'enthalpie standard de formation de l'oxyde de chrome trivalent $\Delta H_f^\circ(Cr_2O_3) = -1\,128$ kJ.mol^{-1} ?

1°) On ne connaît pas l'enthalpie de formation du monoxyde de chrome puisqu'il n'existe pas. Pour l'évaluer, on peut établir un cycle de Born-Haber dans lequel on introduit l'énergie réticulaire calculée à partir de la relation de Kapustinskii. Cette relation a été proposée après avoir remarqué que la constante de Madelung relative à une structure, divisée par le nombre d'ions v constituant le composé, était un nombre constant voisin de 0,84. Pour toute structure, l'énergie réticulaire peut se décomposer en deux termes. Le premier est un terme constant, indépendant du composé :

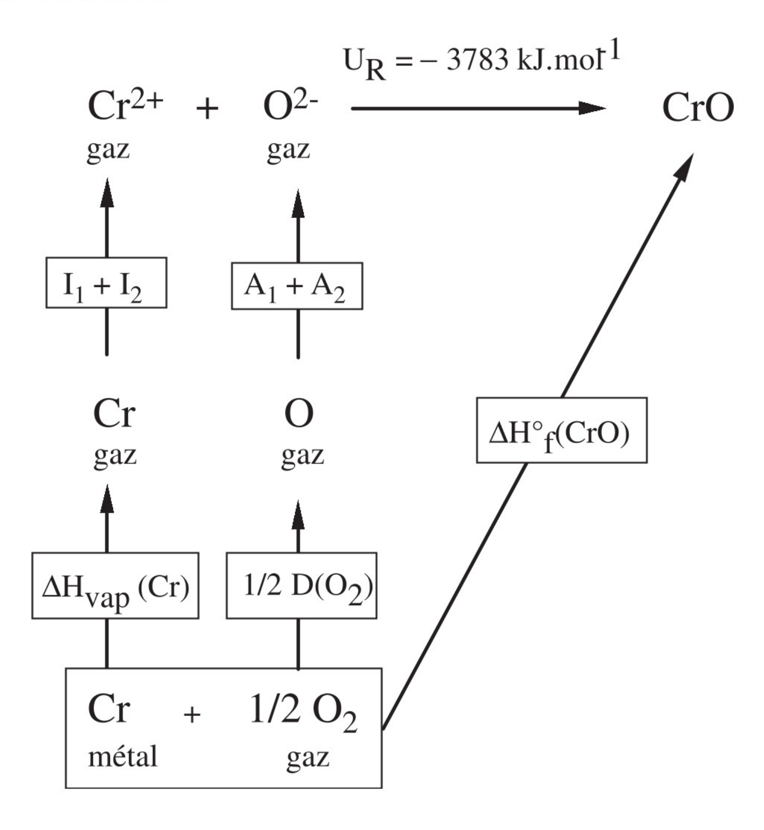
$$\frac{N A_M e^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

où la constante de Madelung A_M devient égale à 0,84 ; la constante réelle étant 0,84 v. Ce terme constant est alors égal à 120 200 si les rayons ioniques sont exprimés en picomètres et l'énergie en J.mol^{-1}. Le deuxième terme fait intervenir le nombre d'ions v, les rayons anionique r_a et cationique r_c, ainsi que la charge des ions z_+ et z_-.

Dans le cas de CrO, v = 2, $z_+ = 2$ et $z_- = -2$. La relation de Kapustinskii donne :

$$\begin{aligned} U_R &= \frac{120\,200 \times 2}{(87+126)} \times (2 \times -2)\left[1 - \frac{34{,}5}{87+126}\right] \\ &= -3\,783 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Le cycle de Born-Haber correspondant à la formation de cet oxyde à partir des éléments pris dans leur état standard se schématise de la manière suivante :



En appliquant le premier principe de la thermodynamique, il vient :

$$\Delta\, H^\circ_f(CrO) = \Delta H_{vap}(Cr) + I_1(Cr) + I_2(Cr) + 1/2 D(O_2) + (\Delta H_e)_1(O) + (\Delta H_e)_2(O) + U_R$$

En se rappelant les données suivantes :

- le potentiel d'ionisation est du même signe que la variation d'enthalpie correspondante $\Delta H_i = I$;
- l'affinité électronique, par convention, est du signe opposé à celui de la variation d'enthalpie correspondante $\Delta H_e = -A_e$;
- 1 eV = 96,485 kJ.mol^{-1} ;

les valeurs des différents termes sont :

$$\begin{aligned}
\Delta H_{vap}(Cr) &= 356 \text{ kJ.mol}^{-1} \\
I_1(Cr) &= 6{,}76 \text{ eV} = 652{,}8 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } I_2(Cr) \\
&= 16{,}5 \text{ eV} = 1\,592 \text{ kJ.mol}^{-1} \\
(\Delta H_e)_1(O) &= -(A_e)_1(O) = -1{,}46 \text{ eV} = -140{,}87 \text{ kJ.mol}^{-1} \\
(\Delta H_e)_2(O) &= -(A_e)_2(O) = +8{,}75 \text{ eV} = +844{,}24 \text{ kJ.mol}^{-1} \\
1/2D(O_2) &= 0{,}5 \times 494{,}6 \text{ kJ.mol}^{-1} = 247{,}3 \text{ kJ.mol}^{-1}
\end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned}
\Delta\, H_f^\circ(CrO) &= 356 + 652{,}8 + 1\,592 + 247{,}3 - 140{,}87 + 844{,}24 - 3\,783 \\
&= -231{,}5 \text{ kJ.mol}^{-1}
\end{aligned}$$

2°) On voit que cette enthalpie de formation négative est en accord avec l'existence d'un monoxyde stable. Mais si l'on considère la réaction de dismutation :

$$3\ CrO \rightarrow Cr + Cr_2O_3$$

la variation d'enthalpie standard de cette réaction est :

$$\begin{aligned}
\Delta H^\circ &= \Delta\, H_f^\circ(Cr_2O_3) - 3\Delta H_f^\circ(CrO) \quad (\text{en kJ.mol}^{-1}) \\
&= -1\,128 - 3 \times (-231{,}5) = -432 \text{ kJ.mol}^{-1}
\end{aligned}$$

La réaction de dismutation en métal et trioxyde de dichrome est donc la plus probable du point de vue thermodynamique (*Chimie des solides*, chapitre 5).

Remarque : le même type de calcul, effectué sur d'autres monoxydes, conduit à des résultats de même nature, à savoir la dismutation exothermique de ces monoxydes en métal et oxyde de métal trivalent. C'est ce qui pourrait expliquer que le monoxyde de fer n'est stable qu'au-dessus de 570 °C. Néanmoins, il est possible de le conserver à température ambiante après trempe. Par contre, il est plus difficile d'expliquer la stabilité des autres monoxydes selon ces critères. C'est peut-être à cause d'un éventuel effet Jahn-Teller nuisible qu'il faut rechercher l'instabilité de CrO, le chrome divalent ayant la structure d^2 (cf. exercice 1.4).

Exercice 2.6. Enthalpie de formation du monofluorures de calcium CaF

Calculer l'enthalpie standard de formation du composé hypothétique CaF, après avoir calculé son énergie réticulaire à partir de la relation de Born-Landé. On supposera que ce composé, s'il existait, aurait la structure NaCl (constante de Madelung = 1,748) et que le rayon ionique de Ca^+ monovalent est le même que celui de K^+ (152 pm). (r_{F^-} = 119 pm).

Expliquer la non-existence de ce composé en considérant la variation d'enthalpie liée à sa dismutation.

Données :

Exposant de la relation de Born-Landé : n = 9
Permittivité du vide : $\varepsilon_0 = 8{,}54.10^{-12}$ $C^2.J^{-1}.m^{-1}$ (ou $F.m^{-1}$)
Charge de l'électron : e = $1{,}602.10^{-19}$ C
Enthalpie standard de formation de CaF_2 : −1 220 $kJ.mol^{-1}$
Enthalpie standard de vaporisation de Ca : 178 $kJ.mol^{-1}$
Énergie de première ionisation de Ca : 590 $kJ.mol^{-1}$
Enthalpie standard de dissociation de F_2 : 155 $kJ.mol^{-1}$
Affinité électronique de F : $\Delta H_e = -328$ $kJ.mol^{-1}$

La formule de Born-Landé, permettant de calculer l'énergie réticulaire, a pour expression :

$$U_R = \frac{NA_{M_{z_+z_-}}\, e^2}{4\pi\varepsilon_0(r_c + r_a)}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

d'où :

$$U_R = -\frac{6{,}22.10^{23} \times 1{,}48 \times 1 \times 1 \times \left(1{,}02.10^{-19}\right)^2}{4\pi \times 8{,}54.10^{-12}\,(119 + 12) \times 10^{-12}}\left(1 - \frac{1}{9}\right)$$
$$= -796 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

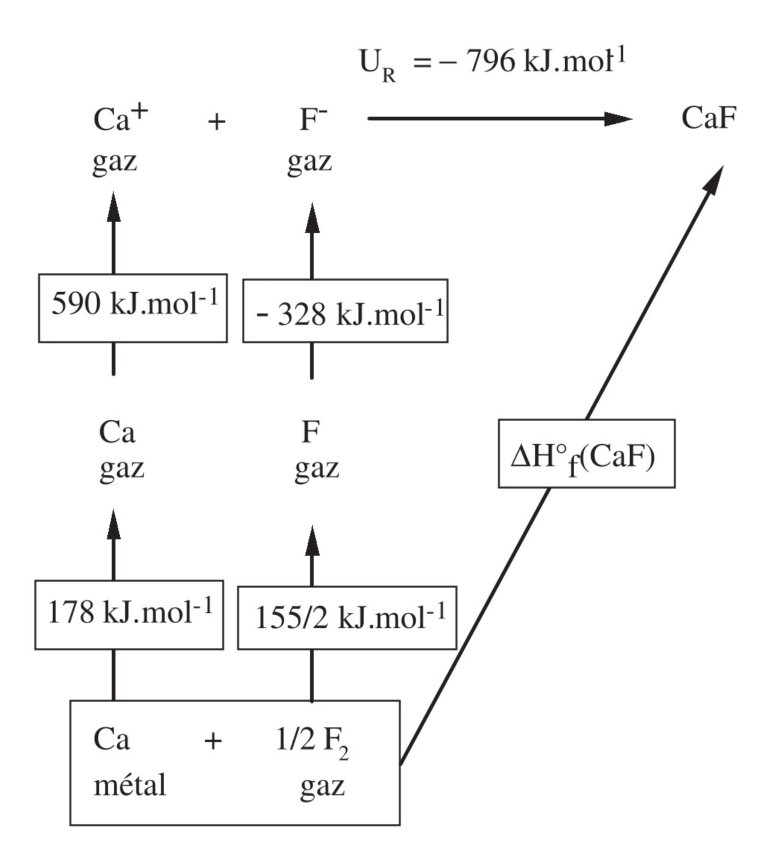
Le cycle de Born-Haber permettant de calculer l'enthalpie standard de formation de CaF est représenté sur le schéma suivant, p. 30 :

On peut en tirer la valeur ΔH_f° (CaF) :

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaF}) = \Delta H_{vap}(\text{Ca}) + I_1(\text{Ca}) + 1/2\ D(F_2) + (\Delta H_e)_1(\text{F}) + U_R$$
$$= 178 + 590 + 155/2 - 328 - 796 = -278 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cette valeur négative de ΔH_f° (CaF) semble indiquer la possibilité d'existence de ce composé. Mais si l'on considère la réaction de dismutation de ce fluorure :

$$2\ \text{CaF} \rightarrow \text{Ca} + \text{CaF}_2$$



la variation d'enthalpie accompagnant cette décomposition est :

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{\text{dismutation}} &= \Delta H^\circ_f(CaF_2) + \Delta H^\circ_f(Ca) - 2\ \Delta H^\circ_f\ (CaF)\\ &= (-1\,220 + 0) - 2 \times (-278) = -664\ \text{kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

Cette valeur fortement négative montre que la dismutation du monofluorure de calcium est thermodynamiquement favorisée.

Il existe un grand nombre de composés à valence anormale dont l'enthalpie de formation est énergétiquement favorable, mais qui se décomposent au bénéfice de composés encore plus stables (ex : 4 FeO $\rightarrow$ Fe + Fe_3O_4 ou $Mg_2O \rightarrow$ MgO + Mg).

Exercice 2.7. Énergie réticulaire et réaction chimique

On donne les énergies réticulaires suivantes, en $kJ.mol^{-1}$:

$$NaF(-910), NaCl(-772), CaCl_2(-2\,226) \quad \text{et} \quad CaF_2(-2\,641).$$

Prévoir le sens de la réaction à l'état solide :

$$2\ NaF + CaCl_2 = 2\ NaCl + CaF_2\ Er$$

Cette réaction peut être considérée comme la somme des réactions suivantes et son énergie correspond à la somme des énergies réticulaires correspondantes :

$$2\ Na^+ + 2\ Cl^- \rightarrow 2\ NaCl \qquad E_1 = 2\ UR\ (NaCl)$$
$$Ca^{++} + 2\ F^- \rightarrow CaF_2 \qquad E_2 = UR\ (CaF_2)$$
$$2\ Na\ F \rightarrow 2\ Na^+ + 2\ F^- \qquad E_3 = -2\ UR\ (NaF)$$
$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{++} + 2Cl^- \qquad E_4 = -UR\ (CaCl_2)$$

$$Er = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 = (2 \times -772) + (-2\,641) + (2 \times 910) + (2\,226)$$
$$= -139\ kJ.mol^{-1}$$

La réaction s'effectue de gauche à droite. À cette occasion, on peut constater que l'anion le plus petit F^- ($r = 117$ pm) se combine au cation de charge la plus élevée (Ca^{++}), le rayon de Cl^- ayant pour valeur 167 pm. C'est aussi une vérification de l'hypothèse de Pearson : l'anion fluorure, base dure, se combine préférentiellement au cation, acide le plus dur, qui est le calcium.

Chapitre 3

Structure électronique des solides. Généralités

- **Objectif** : Initier, de manière succincte, le lecteur à l'approche des solides à partir des modèles de l'électron libre, de l'électron presque libre et de la théorie des bandes.
- **Prérequis** :
  1. Modèle de l'électron libre
  2. Modèle de l'électron presque libre
  3. Zones de Brillouin
  4. Méthode des orbitales moléculaires

Exercice 3.1. Chaîne d'atomes et modèle de l'électron libre

1°) Considérons une chaîne d'atomes répartis sur un segment de longueur 1 000 nm. Dans le modèle de l'électron libre, calculer la valeur de l'énergie la plus basse E_1, dans le cas où la solution de l'équation d'onde conduit à un système d'ondes stationnaires. Donner l'expression générale de l'énergie E_n pour les autres états. Quelles sont les valeurs des longueurs d'onde associées aux trois états d'énergie les plus bas ?

2°) Comparer avec les résultats obtenus avec un segment de 3 cm. Conclusions. Dans quel cas peut-on parler d'un continuum des états d'énergie ?

Données : masse de l'électron $= 9.10^{-31}$ kg , $\hbar = 1{,}054.10^{-34}$ J.s , 1 eV $= 1{,}6.10^{-19}$ J.

Dans le cas d'un système d'ondes stationnaires, les valeurs propres de l'énergie d'un système monodimensionnel ont pour expression (relation 3.2, *Chimie des solides*, p. 118) :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$$

avec n = 1, 2 , 3 … La longueur du segment L est reliée à la longueur d'onde par la relation :

$$L = n\left(\frac{\lambda_n}{2}\right)$$

On a représenté, sur le graphe ci-après, l'allure des 3 premières ondes stationnaires correspondant à n = 1, 2 et 3. Pour n = 1, $\lambda_1 = 2$ L, pour n = 2, $\lambda_2 = L$ et pour n = 3, $\lambda_3 = 3\,L/2$.

1°) Pour L = 1 000 nm, l'énergie E_1 pour λ_1 a pour valeur :

$$E_1 = \frac{\left(1{,}054.10^{-34}\right)^2}{2 \times 9.10^{-31}} \times \left(\frac{3{,}1416}{1\,000.10^{-9}}\right)^2$$
$$= 6{,}9.10^{-26}\ \text{J} = 4{,}3.10^{-7}\ \text{eV}$$

Les valeurs successives de l'énergie sont :

$$E_n = n^2 \times 6{,}9.10^{-26}\ \text{J} = n^2 \times 4{,}3.10^{-7}\ \text{eV}$$

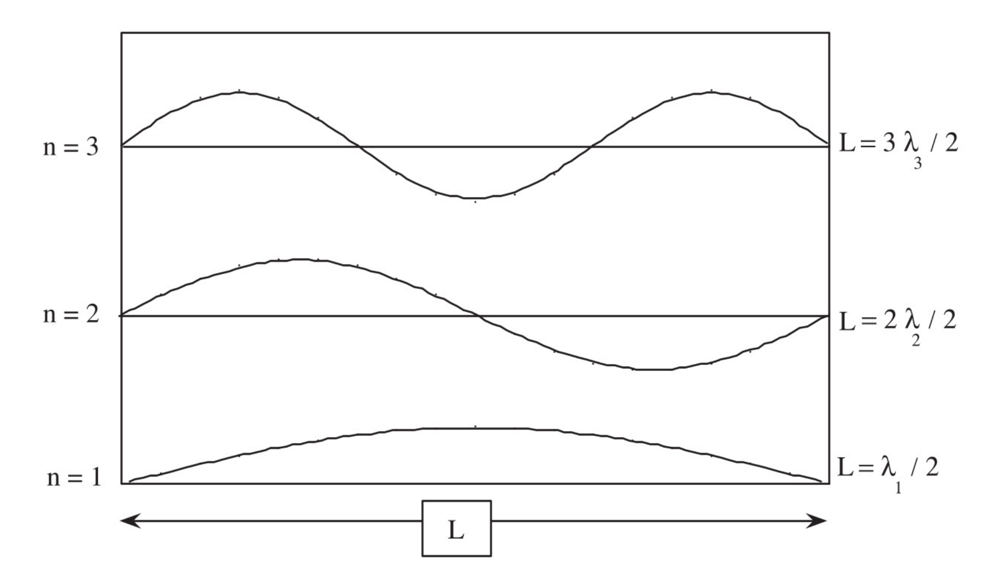
2°) Par contre, dans le cas d'un segment de longueur L = 3 cm, on obtient :

$$E_1 = 2{,}7.10^{-34}\ \text{J} = 1{,}7.10^{-15}\ \text{eV}$$

Les valeurs successives de l'énergie sont alors les suivantes :

$$\mathrm{E_n} = \mathrm{n}^2 \times 2{,}7.10^{-34}\ \mathrm{J} = \mathrm{n}^2 \times 1{,}7.10^{-15}\ \mathrm{eV}$$

On voit que plus le segment est long, plus l'écart énergétique entre niveaux successifs est faible. Pour une longueur macroscopique (L = 3 cm), les écarts deviennent suffisamment petits pour que l'on parle d'un continuum des niveaux d'énergie.



On constate que :

– l'écart énergétique entre deux niveaux successifs augmente lorsque leur énergie croît ;

– cet écart est d'autant plus important que le segment est plus court. Ainsi, pour un segment de 0,3 nm, il est de l'ordre de 10 eV.

Exercice 3.2. États d'énergie d'un solide 2D

Trouver les cinq premiers états d'énergie les plus bas pour un solide 2D, dans le cas où la solution de l'équation d'onde choisie est celle de Born-Von Karman. Préciser la dégénérescence.

Dans le cas des conditions de périodicité dites de Born-Von Karman, le vecteur d'onde s'écrit, en fonction de n et L (*relation* 3.3, *Chimie des solides*, p. 119) :

$$k_n = n\left(\frac{2\pi}{L}\right)$$

où n est un nombre entier positif ou négatif. L'énergie correspondant à chaque valeur de n a pour expression (*relation* 3.4, *Chimie des solides* p. 119) :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}n^2\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$$

Dans un système bidimensionnel, on pose $n^2 = (n_x)^2 + (n_y)^2$. Les valeurs de l'énergie vont alors correspondre à $n^2 = 1, 2, 3, 4, 5, 6\ldots$ On obtient les différentes possibilités :

n^2	n_x	n_y	dégénérescence
$1 = 1^2 + 0$	± 1 0	0 ± 1	4 états possibles
$2 = 1^2 + 1^2$	± 1	± 1	4 états possibles
3	Pas de possibilité		
$4 = 2^2 + 0$	± 2 0	0 ± 2	4 états possibles
$5 = 2^2 + 1^1$	± 2 ± 1	± 1 ± 2	8 états possibles
6,7	Pas de possibilité		
$8 = 2^2 + 2^2$	± 2	± 2	4 états possibles

On obtient ainsi des répartitions correspondant à 4 ou 8 états possibles, chaque état ayant 2 possibilités de spin, donc de dégénérescence 8 ou 16.

Exercice 3.3. États d'énergie d'un solide 3D

Déterminer, pour un électron dans une boîte tridimensionnelle cubique d'arête 1 mm, les valeurs de l'énergie correspondant aux 5 niveaux les plus bas. Préciser la dégénérescence de chacun de ces états.

Données : masse de l'électron $= 9.10^{-31}$ kg , $\eta = 1{,}054.10^{-34}$ J.s , 1 eV $=$ $1{,}6.10^{-19}$ J.

Dans le cas des conditions de Born-Von Karman, l'énergie correspondant à chaque valeur de n a pour expression (relation 3.4, *Chimie des solides*, p. 119) :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} n^2 \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$$

où n est un nombre entier positif ou négatif. Dans un système tridimensionnel, on pose $n^2 = (n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2$. Les valeurs de l'énergie vont alors correspondre à $n^2 = 1, 2, 3, 4, 5, 6\ldots$ On obtient les différentes possibilités :

$$E_n = n^2 \left(\frac{\left(1{,}054.10^{-34}\right)^2}{2 \times 9.10^{-31}}\right) \times \left(\frac{2 \times 3{,}1416}{10^{-3}}\right)^2$$
$$= n^2 \times 2{,}43.10^{-31} \text{ J} = n^2 \times 1{,}52.10^{-12} \text{ eV}$$

n^2	n_x	n_y	N_z	dégénérescence
$1 = 1^2 + 0 + 0$	± 1	0	0	6 états possibles
	0	± 1	0	
	0	0	± 1	
$2 = 1^2 + 1^2 + 0$	± 1	± 1	0	12 états possibles
	0	± 1	± 1	
	± 1	0	± 1	
$3 = 1^2 + 1^2 + 1^2$	± 1	± 1	± 1	6 états possibles
$4 = 2^2 + 0 + 0$	± 2	0	0	6 états possibles
	0	± 2	0	
	0	0	± 2	
$5 = 2^2 + 1^2 + 0$	± 2	± 1	0	24 états possibles
	± 1	± 2	0	
	0	± 1	± 2	
	0	± 2	± 1	
	± 2	0	± 1	
	± 1	0	± 2	

Exercice 3.4. Vitesse d'un électron au niveau de Fermi

Calculer la vitesse des électrons au niveau de Fermi, dans le sodium métallique, sachant que l'énergie, à ce niveau, est égale à $4{,}5.10^{19}$ J. La masse de l'électron est égale à 9.10^{-31} kg.

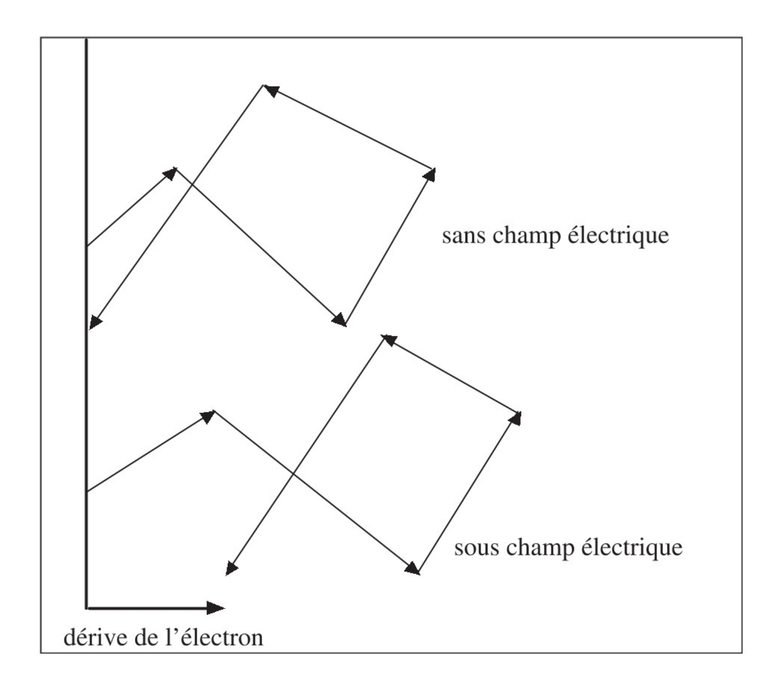
L'énergie est uniquement de l'énergie cinétique $\mathrm{E} = 1/2\ \mathrm{mv}^2$. On obtient donc la vitesse :

$$\mathrm{v}^2 = \frac{2 \times 4{,}5.10^{-19}}{9.10^{-31}} = 10^{12}\ \mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-2}$$

d'où :

$$\mathrm{v} = 10^6\ \mathrm{m.s}^{-1}$$

Cette vitesse est celle d'un électron au niveau de Fermi, considéré comme libre. Elle ne doit pas être confondue avec le déplacement global d'un électron sous l'effet d'un champ électrique, qui s'appelle la vitesse de dérive. Celle-ci est de l'ordre de 10^{-4} à $1\ \mathrm{m.s}^{-1}$. Ce comportement peut être schématisé sur le dessin ci-après, où l'on a représenté le trajet aléatoire d'un électron dans un cristal de sodium et le même trajet effectué sous l'action d'un champ électrique.



Exercice 3.5. Nombre d'atomes dans un cristal de sodium

La masse volumique ρ du sodium est de 970 $kg.m^{-3}$. Combien y a-t-il d'atomes dans un cristal de volume 10^{-12} m^3 ?

La masse volumique étant $\rho = M / V = 970$ $kg.m^{-3}$, où M est la masse du cristal et V son volume, la masse du cristal considéré est $M = \rho.V = 970.10^{-12}$ kg. D'autre part, la masse molaire du sodium est 23.10^{-3} $kg.mol^{-1}$, contenant $6{,}022.10^{23}$ atomes. Le cristal contient donc $970.10^{-12} / 23.10^{-3} = 4{,}2.10^{-8}$ mole de sodium, soit :

$$4{,}2.10^{-8} \times 6{,}022.10^{23} = 2{,}54.10^{16} \text{ atomes}$$

Exercice 3.6. Nombre d'états occupés dans un cristal de sodium

Une estimation du nombre d'états occupés N peut être obtenue par intégration de la densité d'états de 0 jusqu'au niveau de Fermi, soit :

$$N = \frac{(2m_e E_F)^{3/2} V}{3\pi^2 \hbar^3}$$

Calculer le nombre d'états occupés dans le cristal de sodium précédent.

Le nombre d'états N considérés, correspondant à tous les états occupés compris entre 0 et l'énergie du niveau de Fermi, soit $4{,}5.10^{19}$ J, est :

$$N = \frac{(2 \times 9.10^{31} \times 4{,}5.10^{19})^{3/2} \times 10^{12}}{3 \times \pi^2 \times (1{,}054.10^{-34})^2} = 2{,}21.10^{39} \text{ m}^{-3}$$

Exercice 3.7. Chaîne d'atomes et zone de Brillouin

Soit une chaîne monodimensionnelle de N atomes distants de a. Énumérer les différentes valeurs possibles du vecteur d'onde k. Comparer le cas de $N = 8$ avec celui de $N = 7$. Tous les états appartiennent-ils à la première zone de Brillouin ? Que dire si N devient très grand ? (cf. S.L. Altmann, *Band theory of solids*).

Considérons un segment de longueur L, comprenant un nombre pair d'atomes $N = 8$, distants de a, avec $L = (N - 1)\,a$. Les vecteurs k_n ont pour expression :

$$k_n = n\frac{2\pi}{L} = n\frac{2\pi}{(N-1)a}$$

Les valeurs de n qui conviennent sont telles que :

$$n = -N/2 + 1, -N/2 + 2, \ldots N/2$$

c'est-à-dire, dans notre cas particulier : -3, -2, -1, 0, $+1$, $+2$, $+3$, $+4$

La première zone de Brillouin a pour limites $[-\pi/a, +\pi/a]$. Les valeurs extrêmes de n (-3 et $+4$) correspondent à :

$k\,(-3) = -3 \times 2\pi/(N-1)a = -6\pi/7a$	$< -\pi/a$	intérieur à la première ZB
$k\,(+4) = 4 \times 2\pi/(8-1)a = 8\pi/7a$	$> \pi/a$	extérieur à la première ZB

Pour N impair, les valeurs qui conviennent sont telles que :

$$N = -(N-1)/2, -(N-1)/2 + 1, \ldots (N-1)/2$$

Donc, dans notre cas : -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3.

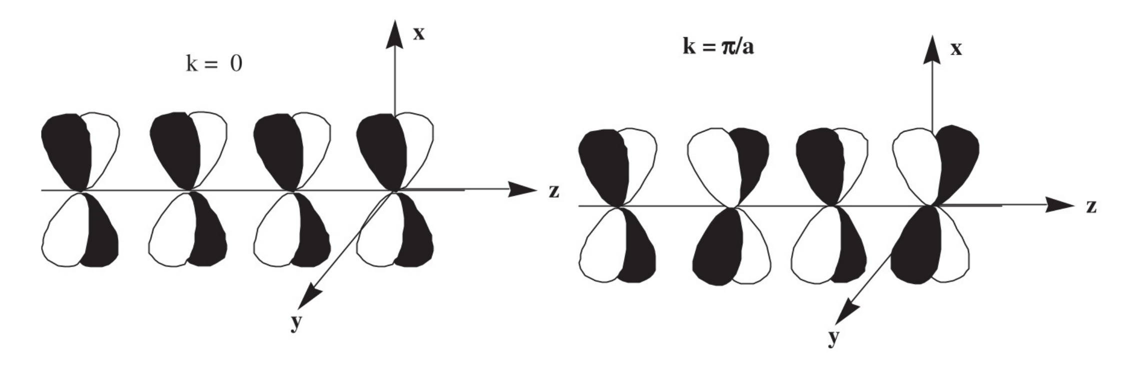
Dans les deux cas : $k(+3, -3) = \pm 3 \times 2\pi/(7-1)a = \pm\pi/a$ (limite de zone).

Pour N très grand, les deux cas se rejoignent et les états permis occupent toute la zone de Brillouin.

Exercice 3.8. Recouvrements d'orbitales d pour k = 0 et k = π/a

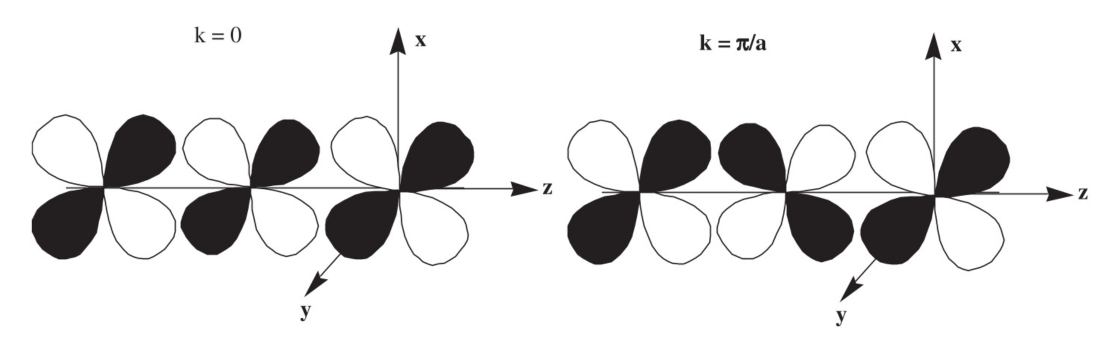
Esquisser, pour k = 0 et k = π/a, le recouvrement des orbitales pour les bandes d_{xy}, d_{xz} et d_{z^2}.

Orbitales d_{xy}

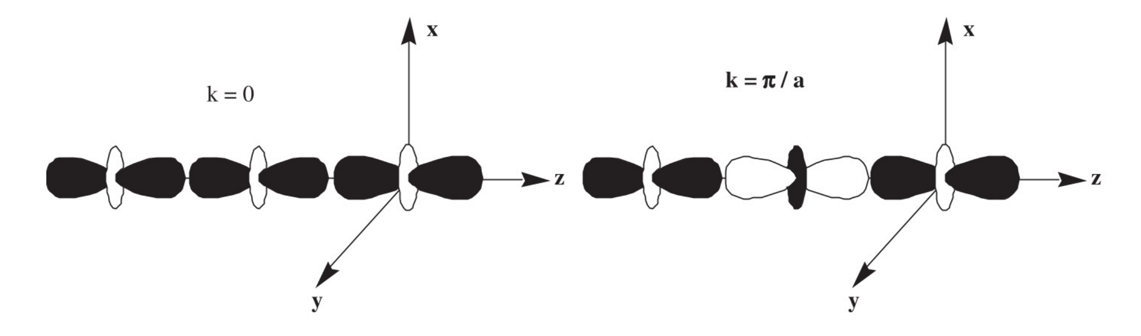


Les recouvrements liants (k = 0) et antiliants (k = π/a) se font latéralement (liaisons δ).

Orbitales d_{xz}



Orbitales d_{z^2}



Chapitre 4

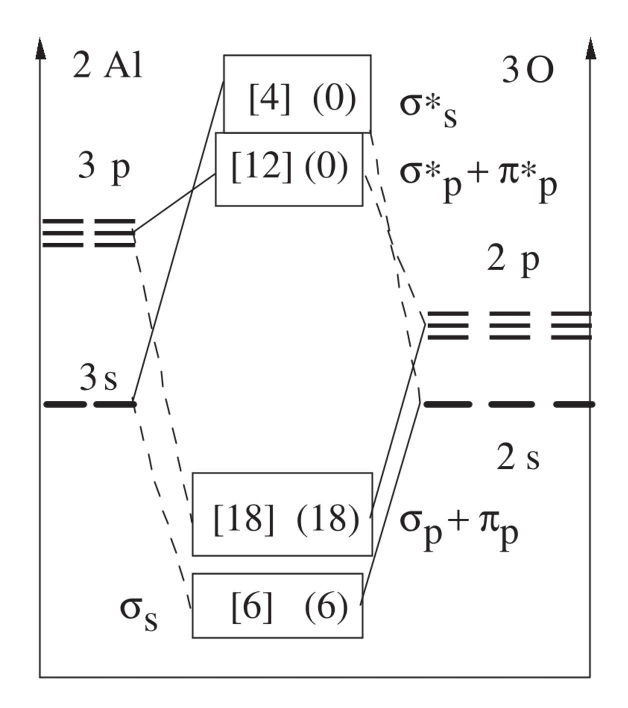
Structure électronique des solides. Oxydes

- **Objectif** : Initier le lecteur à la construction de diagrammes de bandes simples, permettant, ultérieurement, d'interpréter les propriétés électroniques des oxydes.
- **Prérequis** :
  1. Structures cristallines
  2. Diagrammes de bandes

Exercice 4.1. Diagramme de bandes de l'alumine Al_2O_3

Proposer un diagramme de bandes simplifié de l'alumine Al_2O_3. Les structures électroniques de l'aluminium et de l'oxygène sont respectivement : [Ne]$3s^2 3p^1$ et $1s^2 2s^2 3p^4$. Préciser les orbitales atomiques impliquées dans ce diagramme. En déduire si le matériau est un conducteur ou un isolant électronique.

Les orbitales atomiques à combiner sont les orbitales s de l'aluminium et de l'oxygène qui vont conduire à une bande σ_s liante et une bande σ_s^* antiliante. De même, les orbitales p_z des deux types d'atomes vont conduire à une bande σ_p liante et une bande σ_p^* antiliante, tandis que les orbitales p_x et p_y vont conduire à des bandes π_p liantes et des bandes π_p^* antiliantes. Ces bandes, en général, se recouvrent. Ce schéma de bandes peut être représenté comme il suit, en tenant compte des 2 atomes d'aluminium et des 3 atomes d'oxygène.



L'aluminium ayant pour structure électronique $3s^2\,3p^1$, soit 3 électrons de valence, et l'oxygène $2s^2\,2p^4$, soit 6 électrons de valence, il y a $(2\times3)+(6\times3) = 24$ électrons à placer. Les bandes liantes, à dominante anionique, peuvent accepter :

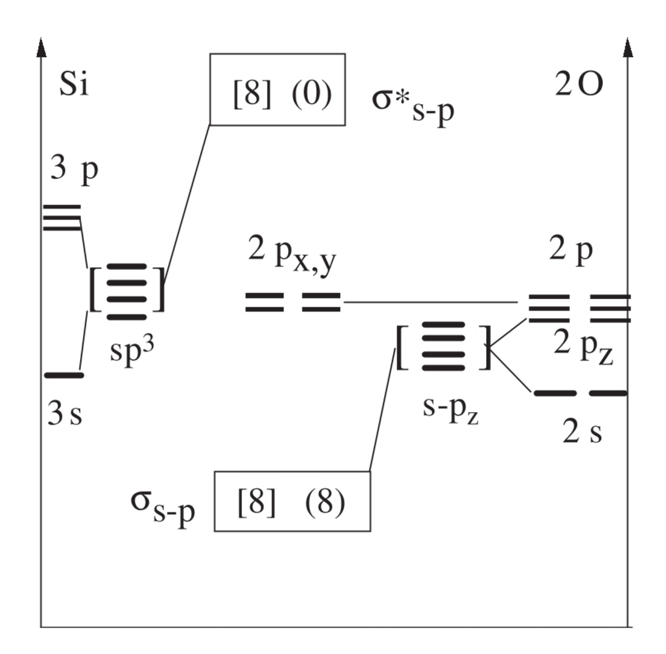
- bande σ_s : $2 \times 3 = 6$ électrons ;
- bandes σ_p et π_p : $(2+4) \times 3 = 18$ électrons ;

soit en tout 24 électrons. Ce sont les électrons dont dispose le système et qui occupent totalement les bandes liantes anioniques. Ces bandes se recouvrent, formant ainsi la bande de valence. Les bandes supérieures vides à dominante cationique (donc 2 atomes à considérer dans l'occupation potentielle des bandes) forment la bande de conduction. L'énergie de gap qui sépare les deux types de bandes est de 9,5 eV. L'alumine est un oxyde isolant.

Exercice 4.2. Diagramme de bandes de le la silice SiO_2

Établir un diagramme de bandes simplifié du dioxyde de silicium SiO_2, dans lequel le silicium est localisé sur des sites tétraédriques.

Le silicium, de structure électronique $3s^2 3p^2$, occupe les sites tétraédriques du sous-réseau oxygène, en raison du rapport ρ des rayons ioniques (0,33) et de sa tendance à l'hybridation sp^3 de ses orbitales atomiques. De son côté, l'oxygène présente une coordination deux qui implique une hybridation s-p_z de ses OA s et p_z, les OA p_x et p_y restant sans interaction dans une première approximation. Les liaisons Si-O peuvent s'interpréter par une bande liante σ_{s-p}, acceptant 4×2 électrons $= 8$ électrons par unité formulaire, et une bande antiliante σ^*_{s-p}. On peut alors esquisser le diagramme suivant :



Les 4 électrons du silicium et les 2×6 électrons des 2 atomes d'oxygène, soit en tout 16 électrons, vont se répartir de la manière suivante : 8 électrons dans la bande σ_{s-p} et 8 électrons qui se placent sur les 4 niveaux $p_{x,y}$, ainsi totalement occupés. Ces niveaux sont l'équivalent de la bande de valence.

On peut aussi imaginer une interaction entre les OA $p_{x,y}$ et les OA d_π du silicium, vides ; dans ce cas, il va se former une bande liante π_{d-p} pleine et une bande π^* antiliante vide. Cette interaction est particulièrement nette dans SiF_4 et se traduit par une diminution des distances Si-F (*Chimie des solides* : chapitre 1, p. 5).

Exercice 4.3. Diagramme de bandes des delafossites ABO_2

Les propriétés électroniques des delafossites $A^+B^{3+}O_2$ sont bien interprétées à partir d'un diagramme énergétique monoélectronique construit à partir des considérations suivantes, proposées par Jorgensen et Orgel :

– on suppose que les ions A^+ tels que Cu^+ ou Ag^+ ont des liaisons impliquant une hybridation $s - dz^2$;

– les orbitales s et p des atomes d'oxygène, liés à 3 ions B et un ion A, sont hybridées en sp^3. Trois de ces OA hybrides assurent les liaisons oxygène-cation B ; la quatrième participe à la liaison σ oxygène-cation A, impliquant l'OA p_z et l'OA hybride $s - dz^2$ liante de A. L'OA hybride antiliante est, en fait, au même niveau énergétique que les OA cationiques (d_{xy},$dx^2 - y^2$) et ($d_{xy}d_{yz}$).

Esquisser, à partir de ces données, le diagramme de bandes de Ag^+Co^{3+} O_2 et Pt^+Co^{3+} O_2. En déduire leurs propriétés de conduction (cf. D.B. Rogers *et al. Inorganic Chemistry*, vol. 10, n°4, p. 723, 1971).

Les composés de formule générale ABO_2, où A est un cation monovalent et B un cation trivalent, présentent plusieurs types de structures. Celles-ci peuvent être rationalisées par de simples considérations de rayons ioniques et de forces électrostatiques. Par exemple, les structures de type « NaCl ordonné » (*Chimie des solides*, p. 72 et suiv.), de coordination (6 :6 :6), qui sont les plus fréquentes, correspondent à une réduction de l'énergie potentielle électrostatique par mise en ordre des cations sur des sous-réseaux séparés. Pour la plupart des compositions de ce type, les cations A et B sont ordonnés suivant des plans séparés selon la direction (111) d'une pseudomaille de type NaCl, conduisant à une structure rhomboédrique (ex : α-$NaFeO_2$, figure 2.10b, *Chimie des solides*, p. 73). Dans certains cas, un type différent de sur-structure est obtenu, de symétrie quadratique pour les formes ordonnées (ex : γ-$LiFeO_2$, figure 2.10c, *Chimie des solides*, p. 73). Pour des composés plus rares, tels que ceux de structure delafossite (figure 2.11, *Chimie des solides*, p. 74), les nombres de coordination sont (2 :6 :4). Les cations monovalents A sont coordonnés à 2 atomes d'oxygène suivant l'axe c et coordonnés à 6 autres cations A dans le plan basal, perpendiculaire à l'axe c. L'originalité des delafossites réside dans la présence inattendue d'ions A monovalents tels que Pd^+, Pt^+, ou plus normale comme Cu^+, Ag^+. Le diagramme de bandes, proposé par

Jørgensen et Orgel, est calqué sur celui des pérovskites ABO_3 où l'on établit le schéma du groupement anionique $(BO_3)^{n-}$, le cation A^{n+} étant considéré comme un simple donneur d'électrons à l'anion. Dans le cas des delafossites, c'est le schéma du groupement $[A^+O_2]^{3-}$ que l'on établit. Pour ce faire, les hypothèses suivantes sont avancées :

– les liaisons O–A–O impliquent une hybridation $s-dz^2$ du cation A, donc une OA hybride liante Ψ_+ et une OA hybride antiliante $\Psi_$;

– les atomes d'oxygène sont coordonnés à trois cations B et un cation A, ce qui implique une hybridation sp^3 de leur part ;

– les orbitales d du cation A, en coordination deux, éclatent sous l'action du champ cristallin, suivant la symétrie $D_{\infty h}$:

$$dz^2 = A_{1g}(\Sigma_g) \text{ impliquée dans l'hybridation avec l'OA s}$$
$$dxy,\ dx^2 - y^2 = E_{1u}(\Pi_u)$$
$$dxz,\ dyz = E_{1g}(\Pi_g);$$

– ces orbitales d vont donner des bandes cationiques correspondantes.

Les orbitales impliquées dans le schéma de bandes simplifié sont alors :

Oxygène : 1/4 des OA hybrides $sp^3 \times 2$ atomes d'oxygène donnant des liaisons σ avec l'OA hybride Ψ_+.

Cation A : les OA d et les OA hybrides Ψ_+ et $\Psi_$. L'OA hybride Ψ_+ va se combiner à une OA hybride sp^3 de l'oxygène, tandis que l'OA $\Psi_$ va donner une bande antiliante.

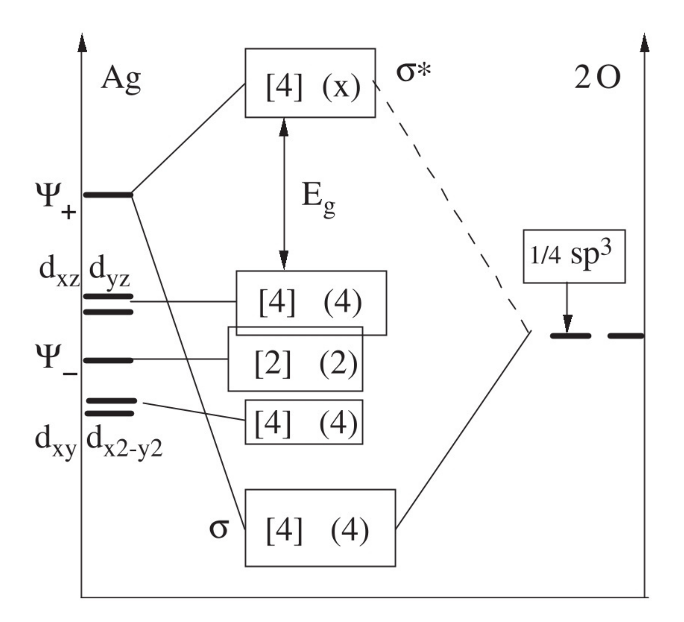
Les électrons remplissant ces bandes sont les électrons de valence de l'oxygène, du cation A et de l'anion (soit 3 électrons). Prenons le cas de $AgCoO^2$, c'est-à-dire $(AgO_2)^{3-}$ Co^{3+}. On obtient :

Ag : $3d^{10}4s^1 = 11$ électrons, O : 12 électrons/ 4 = 3 électrons et l'anion, 3 électrons, soit en tout 17 électrons qui vont se répartir de la manière suivante :

– 4 électrons sur la bande σ liante ;

– 4 + 2 + 4 = 10 électrons d de l'argent ;

– x = 3 électrons restants sur la bande antiliante σ*. Cette dernière, incomplète, peut être une bande conductrice, mais étant antiliante, elle est étroite et le composé est semi-conducteur plutôt que conducteur métallique.



Dans le cas de $PtCoO_2$ et $PdCoO_2$, où le platine et le palladium ont un électron de moins, les composés sont conducteurs métalliques.

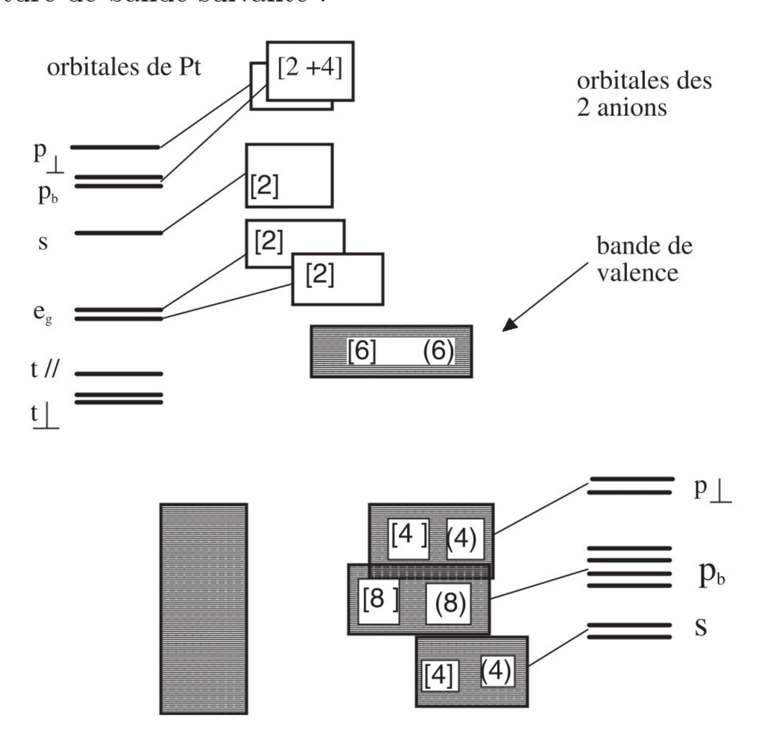
Exercice 4.4. Diagramme de bandes du dioxyde de platine PtO_2, de structure rutile

Proposer un diagramme de bandes pour le dioxyde de platine PtO_2 de structure rutile. En déduire ses propriétés électroniques. Le platine a pour structure électronique : $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^0$.

En reprenant le schéma de bandes simplifié du rutile (*Chimie des solides*, figure 4.19, p. 189) et en considérant le nombre d'électrons, 2×6 pour les deux atomes d'oxygène et 10 pour le platine, soit en tout 22 électrons, on obtient la structure électronique :

$$(\sigma_s)^4(\sigma_p)^8(\pi_p)^4(t_{2g})^6(e_g)^0$$

et la structure de bande suivante :

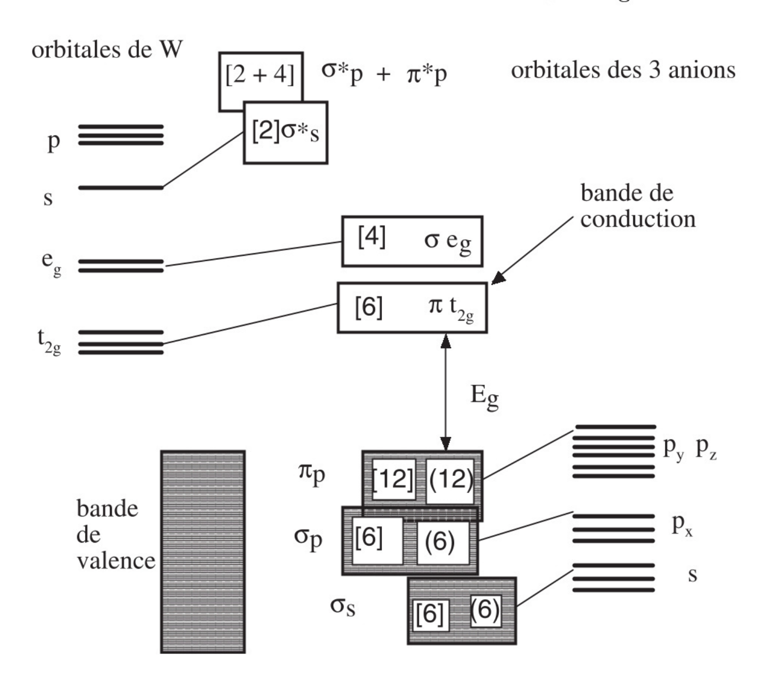


Le dioxyde de platine devrait être isolant ou au mieux semi-conducteur. En fait, c'est un oxyde métallique qui présente une résistivité électrique $\rho = 6.10^{-6}$ Ω.m à 300 K. Ceci peut s'interpréter en supposant que les bandes t_{2g} pleine et e_g vide se recouvrent.

Exercice 4.5. Structure de bandes des trioxydes et des bronzes de tungstène

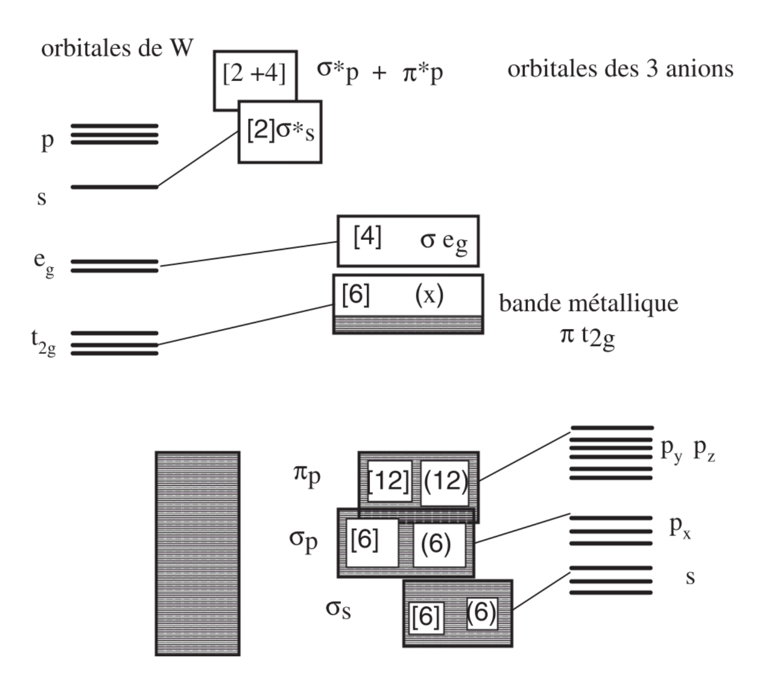
Proposer un diagramme de bandes pour le bronze de tungstène $Na_{0,25}WO_3$ qui a une structure de type pérovskite ABO_3 dont les sites A ne sont pas totalement occupés.

Le schéma de bande du trioxyde de tungstène est représenté sur la figure 4.26 (*Chimie des solides*, p. 195). C'est un oxyde isolant dont le gap est voisin de 3 eV. La bande de valence est constituée par les bandes anioniques σ_s, σ_p et π_p qui se recouvrent. Cette large bande est totalement pleine, occupée par les 3 × 6 électrons des 3 atomes d'oxygène et les 6 électrons du tungstène. La bande suivante est la bande cationique t_{2g} vide.



L'insertion de x atomes de sodium dans la structure trioxyde se traduit par l'occupation d'une fraction des sites A de la structure pérovskite et la formation du composé Na_xWO_3. Cela correspond au composé que l'on peut représenter par $(Na^+)_x$ $(WO_3)^{x-}$. Il y a apparition de x électrons dans la bande initialement vide t_{2g} : l'oxyde est devenu métallique. Le schéma de bandes précédent est modifié comme il suit.

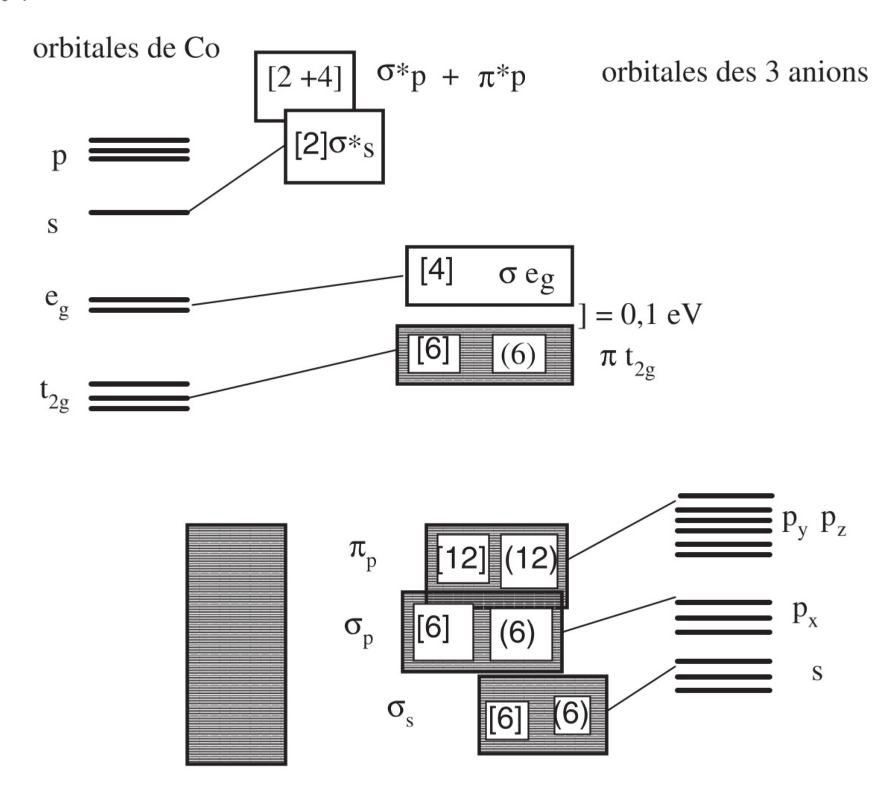
La bande t_{2g}, initialement vide, devient partiellement occupée par les x électrons des x atomes de sodium : x Na → x Na^+ + x e^-. Ces composés, appelés bronzes en raison de leur couleur, présentent des propriétés supraconductrices à des températures pouvant atteindre 5 K.


orbitales de W
[2 +4]
σ*p + π*p
orbitales des 3 anions
[2]σ*s
p
s
[4]
σ eg
eg
[6]
(x)
bande métallique
π t2g
t2g
πp
[12]
(12)
py pz
σp
[6]
(6)
px
σs
[6]
(6)
s

Exercice 4.6. Diagramme de bandes des pérovskites

Établir le diagramme de bandes des deux pérovskites $LaCoO_3$ et $SrCoO_3$.

La pérovskite $LaCoO_3$ contient deux cations trivalents. Le cobalt possède donc une structure électronique $3d^6$. Si l'on se souvient que l'ion O^{2-} est un ligand haut spin, la configuration électronique de la pérovskite devrait être $(t_{2g})^4(e_g)^2$ et le système devrait être conducteur. En fait, dans la plupart des cas faisant intervenir du cobalt trivalent, on observe expérimentalement des états bas spins, donc $(t_{2g})^6$. Les électrons à répartir sont les 3 électrons du lanthane, les 3×6 électrons des 3 atomes d'oxygène et les 9 électrons du cobalt, soit 30 électrons. Le diagramme de bandes est donc schématisé comme il suit :



La bande π-t_{2g} totalement pleine (BV) est suivie de la bande σ-e_g vide (BC). Le système devrait être semi-conducteur. En réalité, le gap qui sépare ces deux bandes a été mesuré et estimé à 0,1 eV, donc le système est un semi-conducteur à faible gap et il est relativement conducteur sans être métallique.

Dans le cas de $SrCoO_3$, le système possède un électron de moins et sa structure électronique est $(t_{2g})^5$. La bande π-t_{2g} est incomplètement remplie et l'oxyde est conducteur. Les systèmes mixtes $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, très conducteurs, font actuellement l'objet de recherches en vue d'utilisation comme électrodes dans les matériaux ferroélectriques.

Chapitre 5

Thermodynamique de l'état solide

- **Objectif** : Entraîner le lecteur à utiliser les diagrammes d'Ellingham pour prévoir le sens des réactions entre solides et gaz. Ce chapitre, relativement développé, est en grande partie pratique, car la thermodynamique est la discipline fondamentale pour appréhender l'évolution de tout système chimique.
- **Prérequis** :
  1. Diagrammes d'Ellingham
  2. Équilibres solides-gaz
  3. Activité thermodynamique
  4. Diagrammes de phases

Exercice 5.1. Diagrammes d'Ellingham de systèmes d'oxydes. Application à la synthèse

1°) Les valeurs des enthalpies libres standard de formation ΔG_f° des oxydes supérieurs de vanadium, de manganèse et de cuivre sont réunies dans le tableau suivant. En déduire les valeurs de $\Delta G(O_2) = RT \text{ Ln } P_{O_2} = g^m(O_2)$ pour les couples $VO_2-V_2O_5$, $Mn_2O_3-MnO_2$, et Cu_2O-CuO. Tracer le diagramme d'Ellingham pour ces trois couples.

Température (K)	ΔG_f° (VO_2) (kcal.mol^{-1})	ΔG_f° (V_2O_5) (kcal.mol^{-1})	ΔG_f° (Mn_2O_3) (kcal.mol^{-1})	ΔG_f° (MnO_2) (kcal.mol^{-1})	ΔG_f° (Cu_2O) (kcal.mol^{-1})	ΔG_f° (CuO) (kcal.mol^{-1})
300	−158,00	−341	−210	−111	−36	−32
400	−153,50	−331	−204	−107	−34	−29
500	−150,00	−320	−198	−102	−33	−27
600	−145,50	−310	−192	−98	−31	−25
700	−142,00	−300	−185	−94	−29	−23
800	−138,00	−290	−180	−89	−27	−20
900	−134,00	−280	−174	−85	−25	−18
1 000	−130,50	−272	−167	−81	−23	−16
1 100	−127,00	−264	−161	−77	−21	−14
1 200	−123,00	−256	−155	−73	−19	−12
1 300	−119,50	−248	−148	−68	−18	−10
1 400	−116,00	−240	−142	−64	−16	−8

2°) Déterminer les domaines de température correspondant aux équilibres entre ces couples d'oxydes, dans l'air et dans l'argon industriel [$P(O_2) \approx 10^{-5}$ atm].

3°) On voudrait préparer la pérovskite triple $A_3MnVCuO_9$. On dispose, d'une part, d'oxydes de manganèse (Mn_2O_3 et MnO_2), de vanadium (VO_2 et V_2O_5) et de cuivre (Cu_2O et CuO) et, d'autre part, pour jouer le rôle de l'élément A, d'oxydes de strontium SrO et de lanthane La_2O_3. On rappelle que les valences de Sr(II) et La(III) sont fixes. Discuter les conditions de température, le choix de l'élément A et la pression d'oxygène pour synthétiser ces pérovskites. On choisira l'air et l'argon industriel comme atmosphères de synthèse.

4°) Prévoir le sens des réactions effectuées en tubes scellés :

$$Cu_2O + 2\ MnO_2 \Leftrightarrow 2\ CuO + Mn_2O_3$$
$$Cu_2O + V_2O_5 \Leftrightarrow 2\ CuO + 2\ VO_2$$
$$2\ VO_2 + 2\ MnO_2 \Leftrightarrow Mn_2O_3 + V_2O_5$$

1°) Les valeurs des pressions d'oxygène d'équilibre $P(O_2)_{\text{équil}}$ entre les trois couples d'oxydes caractérisent un diagramme d'Ellingham et sont calculées à partir des enthalpies libres de formation des oxydes impliqués. En se rappelant que les équilibres du diagramme sont tous rapportés à une mole d'oxygène gazeux, les réactions à considérer sont les suivantes :

a) Système $CuO\text{-}Cu_2O$

$$4\ \text{Cu(solide pur)} + 2\ O_2\ \text{(gaz)} \rightarrow 4\ \text{CuO}\ \ \text{(solide pur)} \qquad \Delta G_1^\circ = 4\ \Delta G_f^\circ(\text{CuO})$$

$$2\ Cu_2O\ \ \text{(solide pur)} \rightarrow 4\ \text{Cu}\ \ \text{(solide pur)} + O_2\ \text{(gaz} \qquad \Delta G_2^\circ = -2\ \Delta G_f^\circ(Cu_2O)$$

L'équilibre correspondant au couple de transformations entre les 2 oxydes de cuivre est :

$$2\ Cu_2O\ \ \text{(solide pur)} + O_2\ \text{(gaz)} = 4\ \text{CuO}\ \ \text{(solide pur)}$$

La variation d'enthalpie libre standard de la réaction liée à cet équilibre est alors :

$$\begin{aligned}\Delta G_3^\circ &= \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ \\ &= 4\ \Delta G_f^\circ(\text{CuO}) - 2\ \Delta G_f^\circ(Cu_2O) \\ &= -\text{RT Ln K}(\text{CuO} - Cu_2O)\end{aligned}$$

avec

$$K(\text{CuO} - Cu_2O) = 1/P(O_2)_{\text{équil}}(\text{CuO} - Cu_2O)$$

d'où :

$$\Delta G_3^\circ = \text{RT Ln } P(O_2)_{\text{équil}}(\text{CuO} - Cu_2O)$$

b) Système $VO_2\text{-}V_2O_5$

En considérant les oxydes comme des solides purs, on obtient, comme précédemment pour l'équilibre du diagramme d'Ellingham de ce système :

$$4\ VO_2 + O_2 = 2\ V_2O_5$$

La réaction liée à ce couple de transformations est la somme des réactions suivantes :

$$4\ V + 5\ O_2 \rightarrow 2\ V_2O_5 \qquad \Delta G_4^\circ = 2\ \Delta G_f^\circ(V_2O_5)$$

$$4\ VO_2 \rightarrow 4\ V + 4\ O_2 \qquad \Delta G_5^\circ = -4\ \Delta G_f^\circ(VO_2)$$

L'équilibre correspondant au couple de transformations entre les 2 oxydes de vanadium est :

$$4\ VO_2 + O_2 = 2\ V_2O_5$$

La variation d'enthalpie libre standard de la réaction :

$$4\ VO_2 + O_2 \rightarrow 2\ V_2O_5 \qquad (6)$$

est :

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_6 &= \Delta G^\circ_4 + \Delta G^\circ_5\\ &= 2\ \Delta G^\circ_f(V_2O_5) - 4\ \Delta G^\circ_f(VO_2)\\ &= -RT\ Ln\ K(V_2O_5 - VO_2)\end{aligned}$$

avec

$$K(V_2O_5 - VO_2) = 1/P(O_2)_{\text{équil}}\ (V_2O_5 - VO_2)$$

d'où :

$$\Delta G^\circ_6 = RT\ Ln\ P(O_2)_{\text{équil}}\ (V_2O_5 - VO_2)$$

c) Système MnO_2-Mn_2O_3

Le couple de transformations à considérer est :

$$2\ Mn_2O_3 + O_2 = 4\ MnO_2$$

La variation d'enthalpie libre pour la réaction correspondante (7) :

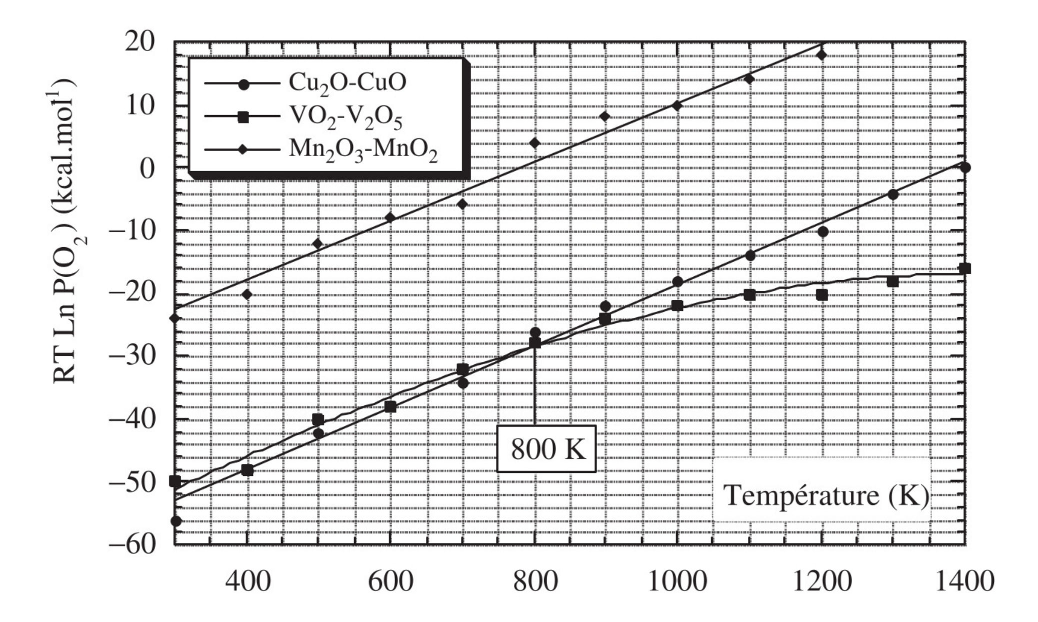
$$2\ Mn_2O_3 + O_2 \rightarrow 4\ MnO_2 \qquad (7)$$

est la somme

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_7 &= 4\ \Delta G^\circ_f(MnO_2) - 2\ \Delta G^\circ_f(Mn_2O_3)\\ &= RT\ Ln\ P(O_2)_{\text{équil}}\ (Mn_2O_3 - MnO_2)\end{aligned}$$

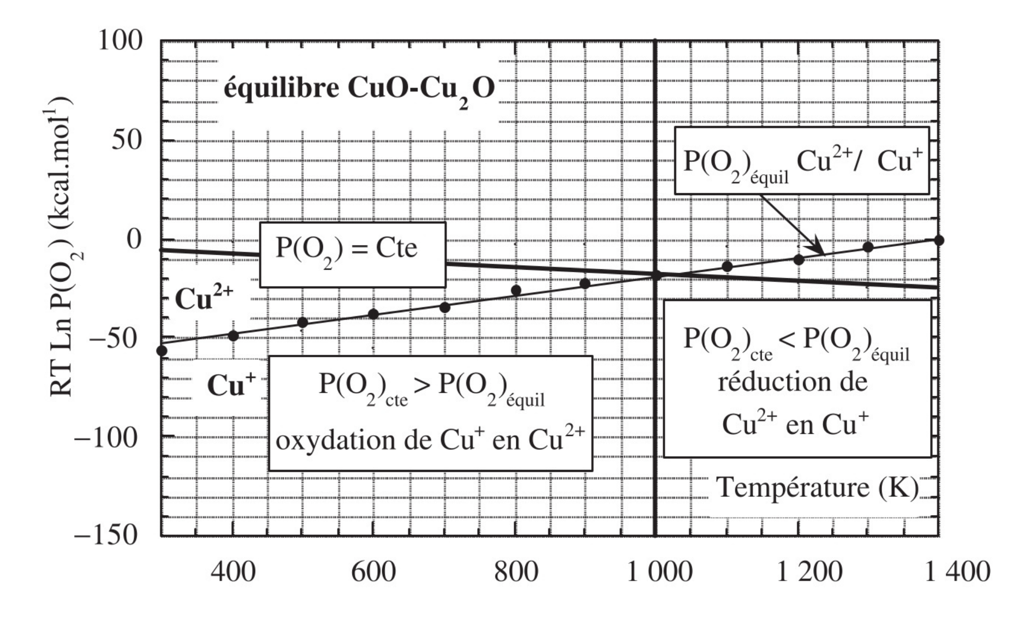
Les trois courbes, $\Delta G^\circ = RT\ Ln\ P(O_2)_{\text{équil}} = f(T)$ pour les trois systèmes, sont reportées sur la page suivante :

En général, les courbes sont des droites car l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie sont reliées par la relation d'Ulich (*Chimie des solides*, p. 206) : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$, si bien que la variable est la température. On voit que cette approximation est vérifiée pour le cuivre et le manganèse. Par contre, dans le cas du vanadium, on observe une courbe. Ceci peut s'interpréter par une influence non négligeable des capacités calorifiques (*Chimie des solides*, p. 206) et aussi en raison de la fusion de l'oxyde V_2O_5 à 690 °C, conduisant à deux équilibres successifs, l'un avec un solide, l'autre avec un liquide. On voit également que cette courbe coupe la droite relative au système Cu-O à 800 K. Cette propriété est utile pour prévoir les réactions entre oxydes de cations différents (cf. question 4°).



Remarque : les diagrammes d'Ellingham sont plus souvent déterminés expérimentalement par mesure des $P(O_2)$ d'équilibre entre les deux oxydes.

2°) Lorsqu'un système binaire d'oxydes est soumis à une pression partielle d'oxygène $P(O_2)_{exp}$, le système évoluera vers le composé le plus oxydé si $P(O_2)_{exp} > P(O_2)_{\text{équil}}$. Par contre, si $P(O_2)_{exp} < P(O_2)_{\text{équil}}$, il y aura réduction en oxyde inférieur moins oxydé. Ce comportement est schématisé sur la figure suivante, dans le cas des oxydes de cuivre, en remarquant que le domaine de stabilité de CuO correspond à la présence de cuivre divalent et que le domaine de stabilité de Cu_2O est celui du cuivre monovalent :



Considérons ainsi trois atmosphères différentes, de l'air ($P(O_2)$ = 0,21 atm), de l'azote industriel contenant toujours des traces d'oxygène ($P(O_2) = 10^{-5}$ atm) et de l'hydrogène également non totalement pur ($P(O_2) = 10^{-21}$ atm). Dans un diagramme d'Ellingham, ces atmosphères sont représentées par des droites RT Ln $P(O_2)_{cte}$ = RT ln $P(O_2)_{exp}$. Ces droites ont pour équations :

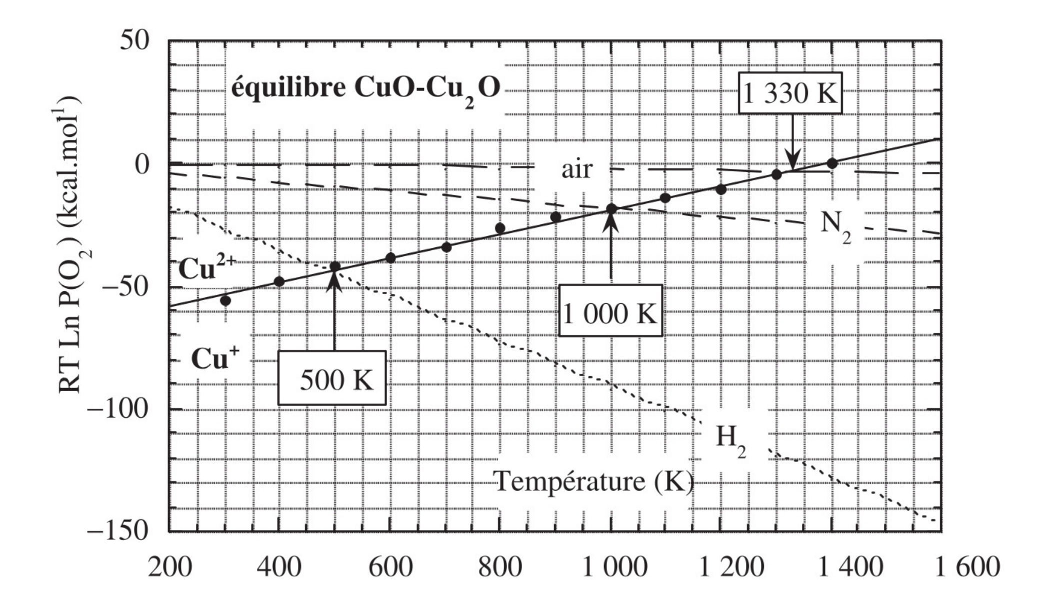
$$\text{Air : } \Delta G^\circ = \text{RT Ln } (0{,}21) = -3{,}12.10^{-3} \quad \text{en kcal.mol}^{-1}$$

$$\text{Azote : } \Delta G^\circ = \text{RT Ln } (10^{-5}) = -18{,}42.10^{-3} \quad \text{en kcal.mol}^{-1}$$

$$\text{Hydrogène : } \Delta G^\circ = \text{RT Ln}(10^{-21}) = -92{,}10.10^{-3} \quad \text{en kcal.mol}^{-1}$$

Si l'on représente le comportement des oxydes de cuivre, de vanadium et de manganèse dans ces trois atmosphères, on obtient les diagrammes suivants :

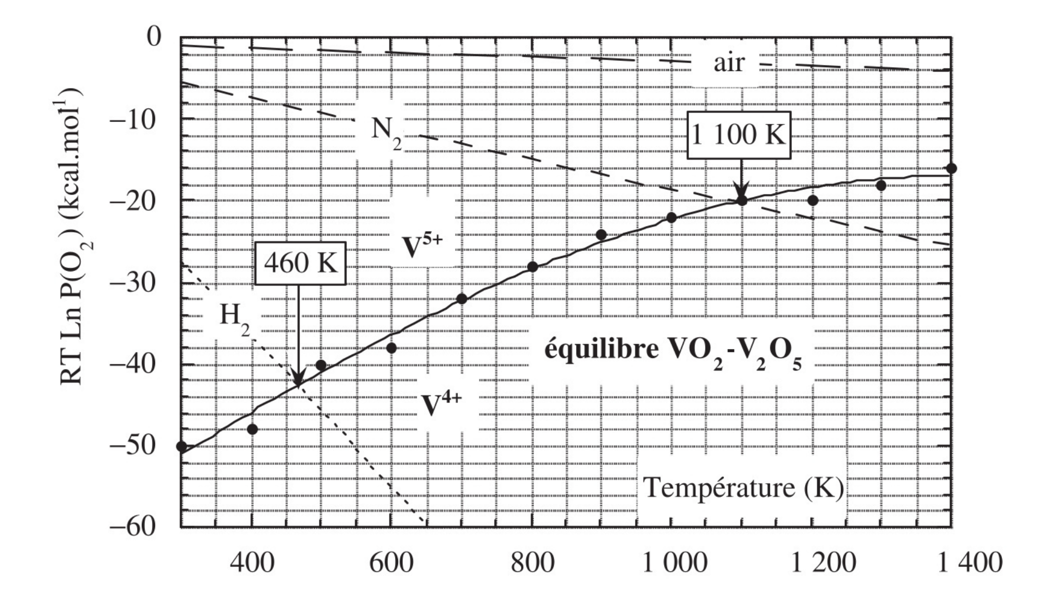
Système CuO-Cu_2O



On voit que, dans l'air, l'oxyde CuO est réduit en Cu_2O au-dessus de 1 330 K. Cette température est abaissée à 1 000 K dans l'azote et réduite à 500 K dans l'hydrogène contenant des traces d'oxygène (si l'hydrogène était rigoureusement pur, c'est le cuivre métal qui se formerait).

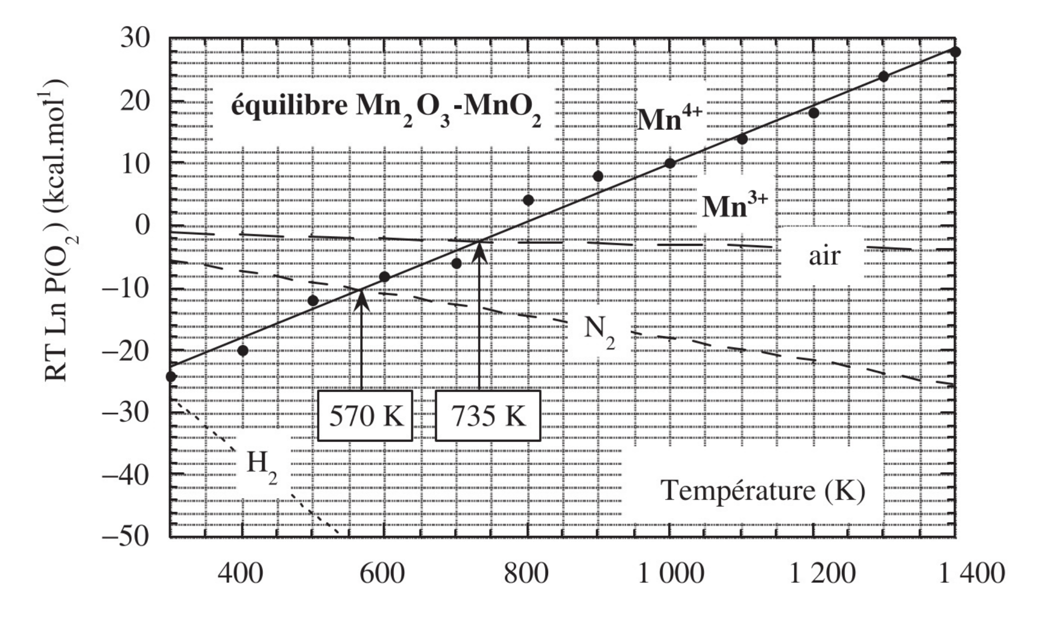
Système VO_2-V_2O_5

Dans l'air, l'oxyde V_2O_5 n'est jamais réduit dans le domaine de température considéré. Par contre, il est réduit en VO_2 au-dessus de 1 100 K dans l'azote industriel. Cette température est abaissée à 460 K dans l'hydrogène contenant des traces d'oxygène.



Système MnO_2-Mn_2O_3

Dans l'air, l'oxyde MnO_2 est réduit en Mn_2O_3 au-dessus de 735 K. Cette température est abaissée à 570 K dans l'azote tandis que dans l'hydrogène contenant des traces d'oxygène, le dioxyde est toujours instable.

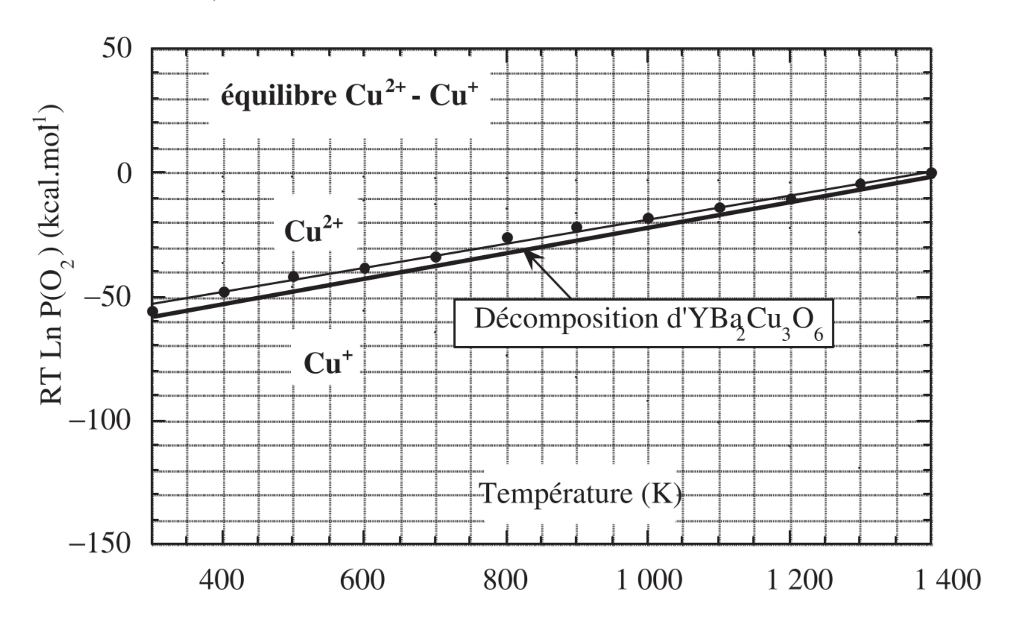


3°) Pour synthétiser des oxydes complexes à partir d'oxydes simples, il est fondamental de connaître les domaines de stabilité des degrés d'oxydation des cations de transition en fonction de l'atmosphère gazeuse et de la température. Ces diagrammes d'Ellingham peuvent être précieux, en admettant que les conditions d'équilibre de ces cations entre eux sont les mêmes dans les oxydes simples et les oxydes complexes. Cela est souvent vérifié bien que rarement contrôlé. Prenons un exemple particulier, celui

de la phase $YBa_2Cu_3O_6$ contenant à la fois 1 ion Cu^+ et 2 ions Cu^{2+}. La disparition totale des ions Cu^{2+} correspond à la décomposition de l'oxyde complexe suivant la réaction :

$$YBa_2Cu_3O_6 \rightarrow 1/2\,Y_2O_3 + 2\ BaO + 3/2\,Cu_2O + 1/2\,O_2 \qquad (K_{\text{équil}} = P(O_2)).$$

Si l'on trace la courbe $\Delta G° = RT\ Ln\ P(O_2)_{\text{équil}} = f(T)$, on observe une droite quasiment confondue avec celle du système Cu_2O-CuO (données de l'auteur).



Les points représentent les équilibres Cu_2O-CuO.

Remarquons toutefois que les pérovskites stabilisent des états d'oxydation élevés qui n'existent pas dans les oxydes simples (Co^{4+}, Fe^{4+} et même Fe^{5+}).

On a, en résumé, les domaines de préparation suivants :

air	T < 735 K	735 K < T < 1 330 K	T > 1 330 K
Degré d'oxydation des cations	Cu^{2+} V^{5+} Mn^{4+}	Cu^{2+} V^{5+} Mn^{3+}	Cu^{+} V^{5+} Mn^{3+}
Pérovskite considérée	$LaSr_2CuVMnO_9$	$La_2SrCuVMnO_9$	$La_3CuVMnO_9$
N_2 (10^{-5} O_2)	T < 570 K	570 K < T < 1 000 K	1 000 K < T < 1 100 K
Degré d'oxydation des cations	Cu^{2+} V^{5+} Mn^{4+}	Cu^{2+} V^{5+} Mn^{3+}	Cu^{+} V^{5+} Mn^{3+}
Pérovskite considérée	$LaSr_2CuVMnO_9$	$La_2SrCuVMnO_9$	$La_3CuVMnO_9$

Dans le cas de l'azote, V^{5+} est réduit en V^{4+} au-dessus de 1 100 K ; il faudrait alors remplacer un atome de lanthane trivalent par un atome de cérium sous forme d'ion Ce $^{4+}$ et utiliser pour cela l'oxyde CeO_2 comme agent de synthèse.

L'atmosphère hydrogénée ne peut être utilisée pour synthétiser ces pérovskites. Déjà, 570 K est une température trop basse pour observer une réactivité suffisante. Il faut au moins atteindre 800 K.

4°) Le sens des réactions considérées, en examinant le diagramme d'Ellingham des 3 systèmes impliqués, est :

$$Cu_2O + 2MnO_2 \rightarrow 2CuO + Mn_2O_3$$
$$Cu_2O + V_2O_5 \rightarrow 2CuO + VO_2$$
$$\text{et } 2VO_2 + 2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + V_2O_5$$

Exercice 5.2. Constante de la loi d'action des masses. Relation d'Ulich

Calculer la constante de la loi d'action des masses à 800 K pour la réaction :

$$CO(gaz) + H_2O\ (gaz) = CO_2\ (gaz) + H_2\ (gaz)$$

Données	ΔH°_{298} (J.mol^{-1})	S°_{298} (J.K^{-1}.mol^{-1})
CO_2	−393 436	213,4
H_2	0	130,4
H_2O	−241 595	171,8
CO	−110 417	197,7

On comparera avec la valeur calculée pour $\Delta G^\circ_{800} = -9\ 343{,}9$ J.mol^{-1}, en tenant compte des capacités calorifiques à pression constante C_p (K = 4,07).

La constante K(T) de la loi d'action des masses s'exprime en fonction de l'enthalpie libre molaire standard ΔG°_{298}. Cette grandeur est fonction de l'enthalpie standard ΔH°_{298} et de l'entropie standard ΔS°_{298}, elles-mêmes fonctions de la température par l'intermédiaire des capacités calorifiques. Ces dernières ne sont pas toujours connues ou se présentent sous la forme de relations compliquées. Aussi, il est souvent commode d'utiliser la relation simplifiée d'Ulich (*Chimie des solides*, relation 5.16, p. 206) qui ne prend en compte que les valeurs à 298 K. Dans notre cas, il vient :

$$\Delta G^\circ_{800} \approx \Delta H^\circ_{298} - 800 \times \Delta S^\circ_{298}$$

ce qui donne pour les grandeurs correspondantes :

$$\Delta H^\circ_{298} = -393\,436 + 0 - (-241\,595 - 110\,417) = -41\,424 \text{ J.mol}^{-1}$$

et

$$\Delta S^\circ_{298} = 213{,}4 + 130{,}4 - (171{,}8 + 197{,}7) = -25{,}7 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$$

d'où :

$$\Delta G^\circ_{800} \approx -41\,124 - 800 \times (-25{,}7) = -20\,564 \text{ J.mol}^{-1}$$

On en déduit la valeur approchée de la constante d'équilibre :

$$\text{Ln K(T)} \approx -\Delta G^\circ_{800}/RT = -20564/(8{,}314 \times 800) = -3{,}09$$

d'où :

$$K = 0{,}045$$

On voit que la valeur approchée de K(T) obtenue par la relation d'Ulich et celle calculée en tenant compte des capacités calorifiques sont très différentes. Ce sera souvent le cas lorsque les valeurs de ΔG° sont peu élevées. L'influence des capacités calorifiques peut alors se révéler importante.

Exercice 5.3. Diagrammes d'Ellingham. Réduction du dioxyde de titane TiO_2

1°) Peut-on fondre, sans risque de réaction, du calcium et du lithium dans une nacelle de magnésie MgO ?

2°) L'oxyde de titane TiO_2 peut-il être réduit par le carbone en titane métal à 1 200 °C, sachant qu'il existe un carbure TiC ? Si oui, dans quelles conditions ?

3°) Quelles proportions relatives d'hydrogène et de vapeur d'eau faudra-t-il utiliser pour obtenir une pression partielle d'oxygène égale à celle déterminée en 2°) ?

On donne :

– les enthalpies libres standards de formation (en $cal.mol^{-1}$) :

$$\text{de } TiO_2 \Delta G_f^\circ(T) = -225\,800 + 44{,}295\ T$$
$$\text{de } TiC \Delta G_f^\circ(T) = -43\,900 + 3{,}02\ T$$

– les enthalpies libres standards de réaction (en $cal.mol^{-1}$) :

$$2\ CO\ (gaz) + O_2\ (gaz) \rightarrow 2\ CO_2\ (gaz)$$
$$\Delta G^\circ(T) = -135\,000 + 41{,}5\ T$$
$$2\ CO\ (gaz) \rightarrow CO2\ (gaz) + C\ (solide\ pur)$$
$$\Delta G^\circ(T) = 40\,800 - 41{,}7\ T$$

1°) L'examen du diagramme d'Ellingham des oxydes, représenté Annexe 5.1 (*Chimie des solides*, p. 265), montre que les équilibres Ca-CaO sont observés pour des pressions d'oxygène inférieures à celles correspondant aux équilibres Mg-MgO. Si l'on effectue les raisonnements décrits § 5.2 (*Chimie des solides*, p. 209), on en déduit que le calcium va réduire non seulement la magnésie MgO mais aussi l'alumine. Par contre, le lithium pourra être chauffé sans risque dans la magnésie mais non dans l'alumine. Examinons ces conclusions plus en détail.

Le diagramme d'Ellingham donne un certain nombre de renseignements :

- Les équilibres $2M + O_2 = 2\ MO$ sont représentés par des droites donnant les valeurs de l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ = RT\ LnP(O_2) = f(T\ °C)$. En d'autres termes, cela revient à donner l'expression de l'enthalpie libre standard sous la forme

approchée d'Ulich $\Delta G° = a + bT$, avec $a = \Delta H°$ et $b = -\Delta S°$. Rappelons que tous les équilibres sont rapportés à une mole de dioxygène. On obtient donc des droites, avec des changements de pente en cas de changement d'état du métal (fusion, vaporisation ou sublimation).

- Le diagramme d'Ellingham est représenté par un cadre. Ce cadre est lui-même entouré de 3 autres cadres concentriques. Le plus proche correspond à des rapports $P(CO)/\ P(CO_2)$, le suivant à des rapports $P(H_2)/P(H_2O)$ et le cadre extérieur à des valeurs de $P(O_2)$.
- Au zéro absolu (-273 °C), on trace une droite verticale sur laquelle sont portés les points O (comme oxygène), H (comme hydrogène) et C (comme carbone).
- Considérons un équilibre M-MO, soit $2M + O_2 = 2\ MO$ à une température T. Cela correspond au point A de la droite représentant cet équilibre. Si on trace une droite issue de O et passant par A, cette droite coupe le cadre extérieur en un point qui donne, à cette température, la valeur de la pression d'oxygène en équilibre avec le métal M et son oxyde MO.
- Si maintenant on trace une droite issue de H et passant par A, celle-ci coupe le cadre intermédiaire en h, donnant la valeur du rapport $P(H_2)/P(H_2O)$ correspondant à la valeur de la pression d'oxygène d'équilibre.
- Enfin, si on trace une droite issue de C et passant par A, cette droite coupe le cadre intérieur en un point c donnant la valeur du rapport $P(CO)/\ P(CO_2)$.

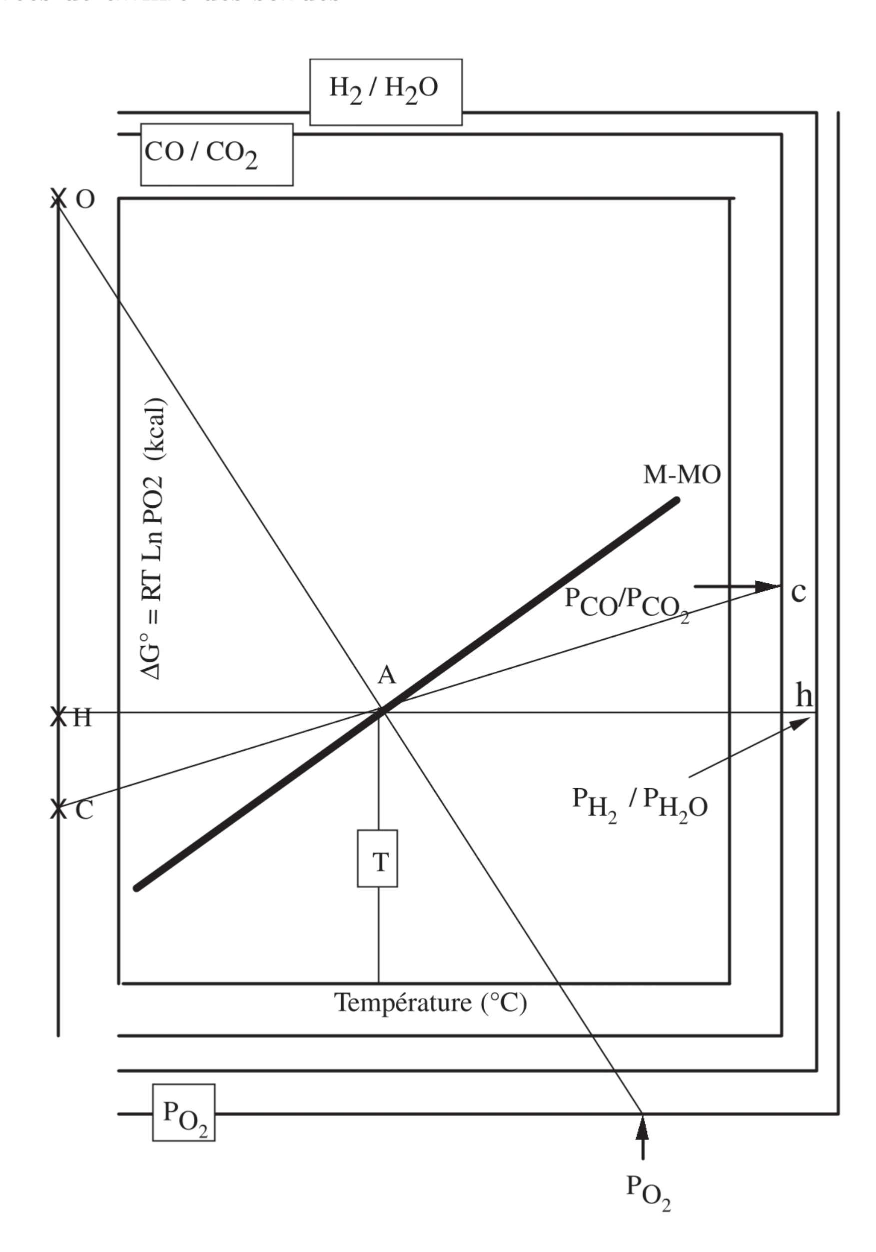
Les diagrammes d'Ellingham sont ainsi très utiles pour prévoir les réactions entre phases condensées. Il existe des diagrammes pour les oxydes, les nitrures, les sulfures ou les carbures. Dans le cas des oxydes réfractaires utilisés comme creusets (MgO,Al_2O_3,ZrO_2), les droites d'équilibre métal-oxyde-oxygène se trouvent localisées vers les très basses pressions d'oxygène. Ainsi, si l'on veut fondre du lithium dans un creuset de magnésie MgO, par exemple à 800 °C, on doit considérer le couple de transformations (*Chimie des solides*, p. 208) :

$$2MgO + 4Li = 2\ Li_2O + 2\ Mg\Delta G° \qquad (1)$$

qui est la somme des deux couples de transformations :

$$4Li + O_2 = 2\ Li_20 \quad \text{avec} \quad \Delta G°(2) = 2\ \Delta G_f°(Li_2O)(2)$$
$$2\ MgO = 2\ Mg + O_2 \quad \text{avec} \quad \Delta G°(3) = -2\Delta G_f°(MgO)(3)$$

On déduit des diagrammes d'Ellingham que $\Delta G°(2) \approx -220\ \text{kcal.mol}^{-1}$ à 800 °C et $\Delta G°(3) \approx +237\ \text{kcal.mol}^{-1}$, d'où



$\Delta G°(1) = 237 - 220 = 17$ kcal.mol^{-1}. La réaction (1) ne se produit qu'entre phases condensées pures, par conséquent la condition d'équilibre :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT\ \text{Ln}B = 0$$

se limite à :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ = \Sigma \nu_i \mu_i^\circ$$

Donc lorsqu'un couple de transformations se produit entre phases condensées pures, la variation d'enthalpie libre est égale à la variation d'enthalpie libre standard.

Dans le cas présent, $\Delta G°(1) = \Delta G(1) > 0$, la réaction doit donc s'effectuer dans le sens :

$$2\ Li_2O + 2\ Mg \rightarrow 2MgO + 4Li$$

On voit que le couple Mg-MgO, placé le plus bas dans le diagramme d'Ellingham, réduit à l'état de métal l'oxyde du couple Li-Li_2O, situé plus haut dans le diagramme.

Inversement, si l'on considère le système Li-Al-O, on aura la réaction :

$$6Li + Al_2O_3 \rightarrow 3Li_2O + 2Al$$

En d'autres termes, cela signifie que, pour étudier le système Li-Li_2O, il faut utiliser une nacelle de magnésie et non d'alumine.

On peut également raisonner sur les pressions d'oxygène. Ainsi à 800 °C, on a :

$$\Delta G_f^\circ(MgO) = -118\,500 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ et } \Delta G_f^\circ(Li_2O) = -110\,000 \text{ cal.mol}^{-1}$$

si bien que la variation d'enthalpie libre pour la réaction :

$$Mg\ (s.p.) + Li_2O\ (s.p.) \rightarrow MgO\ (s.p.) + 2\ Li \quad (\text{liquide pur})$$

est :

$$\Delta G_T = \Delta G_f^\circ(MgO) - \Delta G_f^\circ(Li_2O) = -8\,500 \text{ cal.mol}^{-1} < 0$$

La valeur négative indique que la réaction s'effectue spontanément de la gauche vers la droite et que, par conséquent, le lithium ne réduit pas la magnésie.

La correspondance entre variation d'enthalpie libre standard et pression d'oxygène en équilibre avec le métal et son oxyde donne :

$$2\ \Delta G_f^\circ(MgO) = RT\ LnP_{O_2}(Mg - MgO)$$

et

$$2\ \Delta G_f^\circ(Li_2O) = RT\ LnP_{O_2}(Li - Li_2O)$$

d'où :

$$\Delta G_f^\circ(MgO) < \Delta G_f^\circ(Li_2O)$$

entraîne :

$$RT\ LnP_{O_2}(Mg - MgO) < RT\ LnP_{O_2}(Li - Li_2O)$$

si bien que :

$$P_{O_2}(Mg - MgO) < P_{O_2}(Li - Li_2O)$$

Il est évident que ces réactions doivent être étudiées en l'absence d'oxygène sous forme libre ou combinée (air, dioxyde de carbone, vapeur d'eau), mais en présence de gaz inerte, azote ou argon, rigoureusement purifiés, dans une enceinte absolument étanche.

2°) Le titane possède de nombreux oxydes : TiO ($TiO_{0,9}$-$TiO_{1,1}$), Ti_2O_3, Ti_nO_{2n-1} et TiO_2. La représentation du couple Ti-TiO_2 sur un diagramme d'Ellingham n'a donc aucun sens et la réduction du dioxyde en titane métal doit prendre en compte tous les couples d'oxydes intermédiaires avec les pressions d'équilibre correspondantes. De plus, le stade ultime, qui est la réduction de TiO en Ti, nécessite des conditions réductrices impossibles à obtenir avec des mélanges gazeux oxydo-réducteurs. Aussi, la réduction par le carbone doit être envisagée. Il existe néanmoins un inconvénient majeur qui est l'apparition potentielle de carbure de titane TiC. Pour résoudre le problème, on peut procéder par étapes.

- Considérons tout d'abord l'équilibre hypothétique entre solides purs (s.p.) Ti-TiO_2 (bien que représenté dans les diagrammes d'Ellingham). Calculons la pression d'oxygène P_{O_2} $(Ti - TiO_2)$ en équilibre avec les 2 solides. On a l'enthalpie libre standard de formation du dioxyde TiO_2, sous la forme d'Ulich :

$$\Delta G_f^\circ(T) = -225\,800 + 44{,}295\ T$$

correspondant à la réaction :

$$Ti\ (s.p.) + O_2\ (gaz) \rightarrow TiO_2\ (s.p.) \qquad (4)$$

avec

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta G_f^\circ(T)\ (TiO_2) = -RT\ Ln\ K(T)$$

et

$$K(T) = 1/\ P_{O_2}(Ti - TiO_2)$$

À 1 473 K (1 200 °C), on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(T) &= -225\,800 + 44{,}295 \times 1\,473 = -160\,550\ cal.mol^{-1}\\ &= +RT\ Ln\ P_{O_2}(Ti - TiO_2)\end{aligned}$$

d'où :

$$\log_{10} P_{O_2} = -\frac{160\,550}{2{,}303 \times 2 \times 1\,473} = -23{,}82$$

La valeur de la pression d'oxygène est alors :

$$P_{O_2}(Ti - TiO_2) = 1{,}51.10^{-24}\ atm$$

Cette valeur est proche de la valeur que l'on peut tirer du diagramme d'Ellingham de l'annexe 5.1.

- Examinons maintenant la carburation de l'oxyde avec départ d'oxygène :

$$TiO_2\ (s.p.) + C\ (s.p.) \rightarrow TiC\ (s.p) + O_2\ (gaz) \qquad (5)$$

Cette réaction est la somme des réactions :

$$TiO_2 \rightarrow Ti + O_2 \qquad \Delta G^\circ(T) = -\Delta G_f^\circ(T)(TiO_2)$$

et

$$Ti + C \rightarrow TiC \qquad \Delta G^\circ(T) = \Delta G_f^\circ(T)(TiC)$$

d'où :

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(1\,473)(5) &= \Delta G_f^\circ(1\,473)(TiC) - \Delta G_f^\circ(1\,473)(TiO_2)\\ &= -39\,450 + 160\,550 = 121\,100 \text{ cal.mol}^{-1}\\ &= -RT \text{ Ln } K(T)(5)\\ &= -RT \text{ Ln } P_{O_2} \ (TiC - TiO_2)\end{aligned}$$

On a donc :

$$\log_{10} P_{O_2}(TiO_2 - TiC) = -\frac{121\,100}{2{,}303 \times 2 \times 1\,473} = -17{,}97$$

et

$$P_{O_2}(TiO_2 - TiC) = 1{,}07.10^{-18} \text{ atm}$$

Ces résultats montrent que l'oxyde est plus stable que le carbure si $P_{O_2} > 10^{-18}$ atm.

- En fait, en présence de carbone et d'oxygène, il y a apparition de monoxyde et de dioxyde de carbone gazeux liés par l'équilibre :

$$2\ CO + O_2 = 2\ CO_2 \qquad (6)$$

La constante de cet équilibre a pour expression :

$$K(6) = \frac{P^2_{CO_2}}{P^2_{CO} \times P_{O_2}}$$

La valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction est :

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(1\,473)(6) &= -135\,000 + 41{,}5 \times 1\,473\\ &= -73\,870 \text{ cal.mol}^{-1}\\ &= -RT \text{ Ln } K(6) \quad \text{d'où :} \quad K(6) = 9{,}12.10^{10}\end{aligned}$$

En réalité, la présence des deux oxydes de carbone sous une pression d'oxygène aussi faible ne peut se faire que par l'intermédiaire de la réaction de Boudouard (cf. zone hachurée de l'annexe 5.2 *Chimie des solides*, p. 266).

- Considérons alors l'équilibre, dit de Boudouard, qui se produit lorsqu'il y a beaucoup de monoxyde de carbone en présence de carbone, et correspondant à des pressions d'oxygène très faibles (de l'ordre de 10^{-20} atm) :

$$2\ \text{CO (gaz)} = \text{CO}_2\ \text{(gaz)} + \text{C (s.p.)} \qquad (7)$$

La variation d'enthalpie libre standard de la réaction liée à cet équilibre a pour valeur, à 1 473 K :

$$\Delta G°(1\,473)(7) = 40\,800 - 41{,}7 \times 1\,473 = -20\,624\ \text{cal.mol}^{-1}$$
$$= -RT\ \text{Ln}\ K(7)$$

avec :

$$K(7) = \frac{P_{CO_2}}{P^2_{CO}}$$

d'où :

$$\log_{10} K(7) = 3{,}06 \text{ et } K(7) = 1\,148$$

- On peut maintenant considérer les équilibres CO-CO_2-C précédents en tenant compte des pressions d'oxygène en équilibre avec le titane, le dioxyde et le carbure, en portant ces valeurs dans K (6) et K (7).
  - Dans le cas du système titane-dioxyde, on obtient :

$$P_{O_2} = 1{,}51.10^{-24}\ \text{atm}$$
$$P_{CO} = 3{,}23.10^{-10}\ \text{atm}$$

et

$$P_{CO_2} = 1{,}19.10^{-16}\ \text{atm}$$

  - Dans le cas du système carbure-dioxyde, on obtient :

$$P_{O_2} = 1{,}07.10^{-18}\ \text{atm}$$
$$P_{CO} = 2{,}72.10^{-7}\ \text{atm}$$

et

$$P_{CO_2} = 1{,}19.10^{-11}\ \text{atm}$$

Les conclusions précédentes sont encore valables, mais on constate l'apparition des oxydes de carbone, sous très faibles pressions. Ces conditions d'équilibre entre le dioxyde de titane et le métal d'une part, et le carbure et le dioxyde d'autre part, montrent que la formation de ces composés dépend fortement des conditions expérimentales, c'est-à-dire de l'atmosphère gazeuse dans laquelle se trouvent les phases solides.

– Pour des pressions partielles de CO supérieures à $2{,}72.10^{-7}$ atm, le dioxyde de titane est stable en présence de carbone.
– Si la pression de CO est comprise entre $2{,}72.10^{-7}$ atm et $3{,}23.10^{-10}$ atm, le dioxyde est réduit en carbure TiC.
– Pour P_{CO} inférieure à $3{,}23.10^{-10}$ atm, on obtient le titane métal.

Cet exemple illustre l'importance des équilibres thermodynamiques : tous les composants d'un système hétérogène (système solides-gaz) doivent être en équilibre entre eux. Dans le cas présent, les conditions d'équilibre pour la formation du carbure ou du métal à partir du dioxyde et du carbone solide sont aussi les conditions d'équilibre entre l'oxygène, le carbone et ses oxydes. La préparation d'un métal par réduction de ses oxydes par le carbone est souvent perturbée par le risque de formation de carbure ; c'est le cas du titane, du zirconium, du hafnium, etc.)

3°) Pour obtenir la pression d'oxygène ci-dessus en équilibre avec le métal et le dioxyde en utilisant des mélanges hydrogène-vapeur d'eau, il suffit de considérer le diagramme d'Ellingham et d'appliquer la méthode décrite précédemment. Une droite issue de O et passant par le point de la droite situé à 1 200 °C, extrapolée sur le cadre intermédiaire, donne un rapport $P(H_2)/P(H_2O)$ égal à $10^{10}/1$. Ce rapport correspond en fait à de l'hydrogène ultra pur, difficile à obtenir, si bien que le métal ne s'obtient pas, non plus, par réduction du dioxyde par ce gaz.

Les valeurs extrêmes des diagrammes d'Ellingham ne sont à considérer qu'à titre indicatif et ne correspondent pas à des mélanges gazeux réalisables.

Exercice 5.4. Équilibres des oxydes de fer

1°) Déterminer et représenter graphiquement, en fonction de la température, l'enthalpie libre ΔG_d de dismutation de FeO en Fe et Fe_3O_4. On négligera les écarts à la stœchiométrie et l'influence des capacités calorifiques. Données à 298 K et 1 000 K, en $J.mol^{-1}$:

	ΔH°_{f298}	ΔG°_{f298}	$\Delta H^\circ_{f1\,000}$	$\Delta G^\circ_{f1\,000}$
FeO	−265 430	−240 980	−262 504	−198 760
Fe_3O_4	−1 115 224	−997 860	−1 085 546	−789 602

Comparer les valeurs obtenues à partir des données à 298 K et à 1 000 K.

2°) On donne les enthalpies libres standards de formation ΔG°_f (en $J.mol^{-1}$) des oxydes suivants, à 298 K et à 1 200 K :

	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3
298 K	−240 980	−997 860	−739 024
1 200 K	−184 560	−715 760	−510 800

a) Tracer le diagramme d'Ellingham relatif aux équilibres entre ces oxydes. Pourquoi les droites relatives aux équilibres Fe/FeO et FeO/ Fe_3O_4 se coupent-elles ? À quoi correspond la température de leur intersection ?

b) Calculer les pressions d'oxygène P_{O_2} en équilibre avec les systèmes Fe-FeO, FeO-Fe_3O_4 et Fe_3O_4-Fe_2O_3 à 1 200 K.

Tracer l'isotherme P_{O_2} = f(composition O/Fe).

c) À l'aide des abaques de l'annexe 5.2 (*Chimie des solides*, p. 266) où sont portées les courbes T(°C) = f($\log_{10} P_{CO_2}/P_{CO}$), représentant P_{O_2} = constante, situer sur l'isotherme à 1 200 K, les horizontales correspondant aux rapports P_{CO_2}/P_{CO} = 1/100, 1 et 100. Dire si ces mélanges gazeux sont oxydants ou réducteurs pour les oxydes précédents.

1°) La réaction de dismutation du monoxyde de fer est :

$$4\ FeO = Fe + Fe_3O_4$$

C'est une réaction entre phases solides pures, donc $\Delta G_d(T) = \Delta G^\circ(T)$.

Toute variation d'enthalpie libre ΔG° se met sous la forme $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. ΔS° se calcule à partir de ΔG° ($\Delta G^\circ = a + bT$),

déterminée par des mesures d'équilibre, et de $\Delta H°$ mesurée par calorimétrie.

On peut utiliser les valeurs de ces deux grandeurs expérimentales, déterminées à 298 K et à 1 000 K, et comparer les résultats obtenus.

Ainsi, à 1 000 K, on obtient :

$$\Delta G°(1\,000) = -789\,602 + 0 - (4 \times -198\,760) = 5\,434 \text{ J.mol}^{-1}$$

De même :

$$\Delta H°(1\,000) = -1\,085\,546 + 0 - (4 \times -262\,504) = -35\,530 \text{ J.mol}^{-1}$$

À partir de ces 2 valeurs, on peut calculer la variation d'entropie standard, puisque $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. On obtient :

$$\Delta S°(1\,000) = -[5\,434 - (-35\,530)]/1\,000 = -40{,}96 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Or, la relation approximative d'Ulich ne prend en compte que les valeurs à 298 K. Peut-on alors considérer comme valable cette nouvelle relation ?

$$\begin{aligned}\Delta G(T) \approx \Delta G°(T) &= \Delta H°(1\,000) - T\Delta S°(1\,000)\\ &= -35\,530 + 40{,}96 \times T\end{aligned}$$

Avec ces valeurs, l'équilibre devrait être observé pour $\Delta G(T) = 0$,

c'est-à-dire :

$$T = 35\,530/40{,}96 = 867 \text{ K}(594\ °C).$$

Comparons donc avec la valeur calculée à partir des grandeurs standard à 298 K (véritable relation d'Ulich). On obtient :

$$\Delta G°(298) = -33\,940 \text{ J.mol}^{-1}$$
$$\Delta H°(298) = -53\,504 \text{ J.mol}^{-1}$$

d'où :

$$\Delta S°(298) = -65{,}65 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Il vient :

$$\Delta G(T) \approx \Delta G°(T) = \Delta H°(298) - T\Delta S°(298) = -53\,504 + 65{,}65 \text{ T}$$

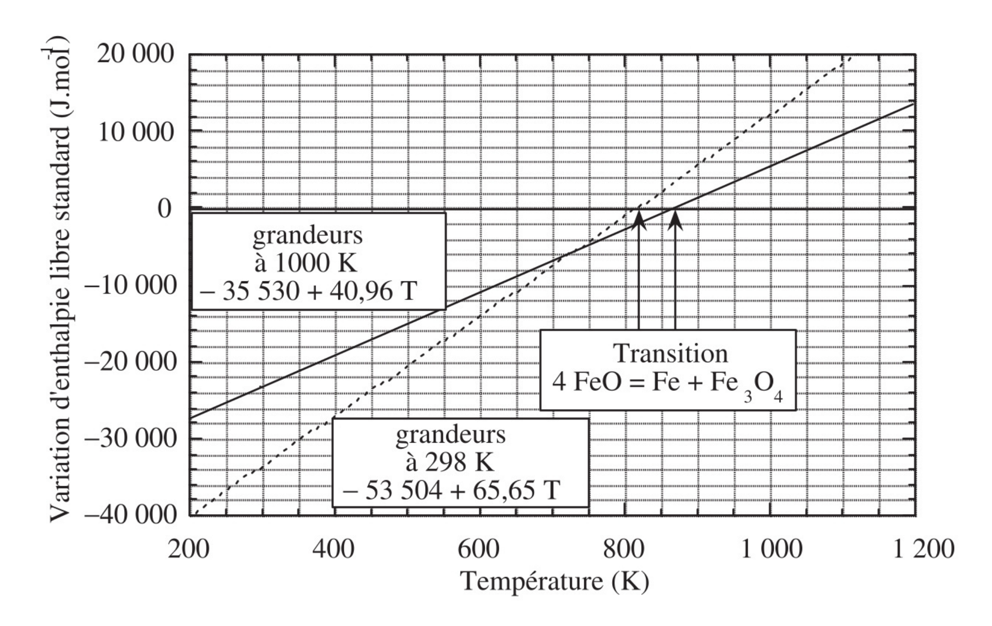
À l'équilibre entre les 3 phases, $\Delta G(T) = 0$, donc la température est $53\,504/65{,}65 = 814$ K soit 542 °C. Cette température est plus faible que celle obtenue à partir des valeurs des grandeurs thermodynamiques à 1 000 K et elle est plus proche de la valeur généralement admise, de l'ordre de 835 K (562 °C). On peut porter sur un même graphe, les deux expressions de $\Delta G(T) \approx \Delta G°(T)$:

$$\Delta G(T) \approx \Delta G°(T) = -35\,530 + 40{,}96 \times T$$

et

$$\Delta G(T) \approx \Delta G^\circ(T) = -53\,504 + 65{,}65\ T$$

On obtient la figure suivante :



Les deux droites coupent la droite horizontale $\Delta G(T) \approx \Delta G^\circ(T) = 0$ en deux points qui encadrent la valeur moyenne de 835 K.

2°) **a)** La stabilité relative des oxydes entre eux ou avec le métal peut être estimée à partir d'un diagramme d'Ellingham, comme on l'a déjà vu dans l'exercice 5.1. Dans le cas du fer et de ses oxydes FeO, Fe_3O_4 et Fe_2O_3, le tracé d'un tel diagramme permet de retrouver les résultats de la question 1. Ce diagramme est obtenu à partir des enthalpies libres standards de formation de ces oxydes, en n'oubliant pas que les diagrammes d'équilibre sont établis pour une mole d'oxygène gazeux. Les réactions à considérer sont les suivantes :

(1) $2\ Fe + O_2 \rightarrow 2\ FeO$ $\quad \Delta G_1 = 2\ \Delta G_f^\circ(FeO)$

(2) $6\ FeO + O_2 \rightarrow 2\ Fe_3O_4$ $\quad \Delta G_2 = 2\ \Delta G_f^\circ(Fe_3O_4) - 6\Delta G_f^\circ(FeO)$

(3) $3/2\ Fe + O_2 \rightarrow 1/2\ Fe_3O_4$ $\quad \Delta G_3 = 1/2\ \Delta G_f^\circ(Fe_3O_4)$

(4) $4\ Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6\ Fe_2O_3$ $\quad \Delta G_4 = 6\ \Delta G_f^\circ(Fe_2O_3) - 4\ \Delta G_f^\circ(Fe_3O_4)$

d'où

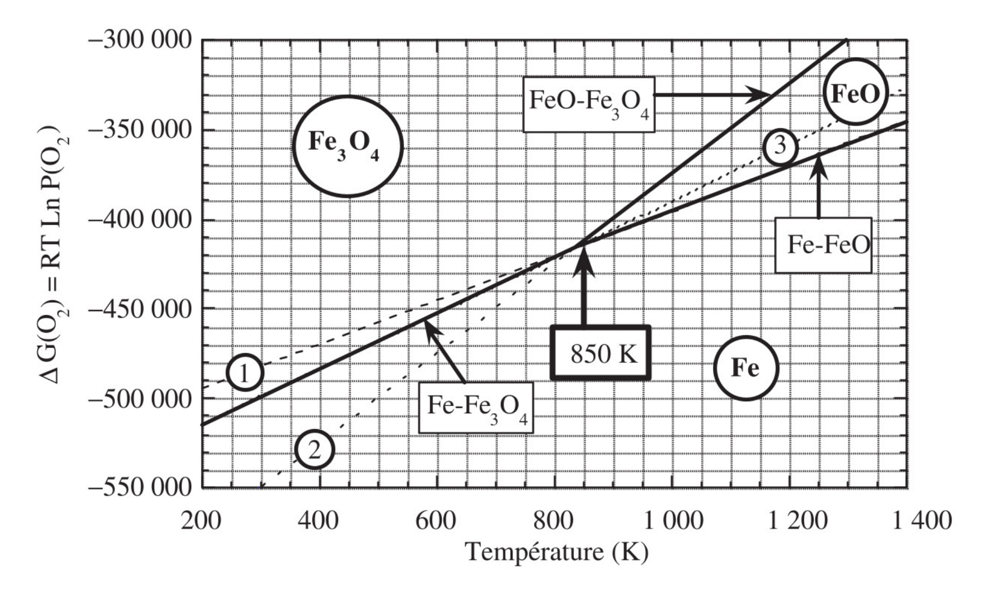
ΔG_1 (298 K) $= -481\,960$ J.mol^{-1} et ΔG_1 (1 200 K) $= -369\,120$ J.mol^{-1}

ΔG_2 (298 K) $= -549\,840$ J.mol^{-1} et ΔG_2(1 200 K) $= -324\,160$ J.mol^{-1}

ΔG_3 (298 K) $= -498\,930$ J.mol^{-1} et ΔG_3(1 200 K) $= -357\,880$ J.mol^{-1}

ΔG_4 (298 K) $= -447\,504$ J.mol^{-1} et ΔG_4(1 200 K) $= -201\,760$ J.mol^{-1}

Portons sur un même graphe les 3 premières droites, respectivement (1), (2) et (3). Ces droites se coupent en T ≈ 850 K, correspondant à l'équilibre entre les 3 phases (cf 1°). On peut alors découper le domaine $\Delta G°(T) = RT \text{ Ln } P(O_2) = f(T)$ en trois domaines, correspondant chacun au domaine de stabilité de l'une des phases considérées.



La droite représentant l'équilibre Fe_3O_4-Fe_2O_3 n'a pas été portée sur le diagramme. Elle correspond aux valeurs les plus élevées de ce diagramme.

b) Pour chaque système Fe-FeO, FeO-Fe_3O_4 et Fe_3O_4-Fe_2O_3, on peut calculer la pression partielle d'oxygène à partir de la relation :

$$\begin{aligned} \Delta G°(T) &= RT \text{ Ln } P(O_2) \\ &= 8{,}314 \times 1\,200 \times \text{ Ln } P(O_2) \end{aligned}$$

Les valeurs de $P(O_2)$ obtenues sont alors :

– système Fe-FeO :

$$\Delta G°(T) = -369\,120 \text{ J.mol}^{-1}$$
$$P(O_2) = 8{,}53.10^{-17} \text{ atm et } \log_{10} P(O_2) = -16{,}07$$

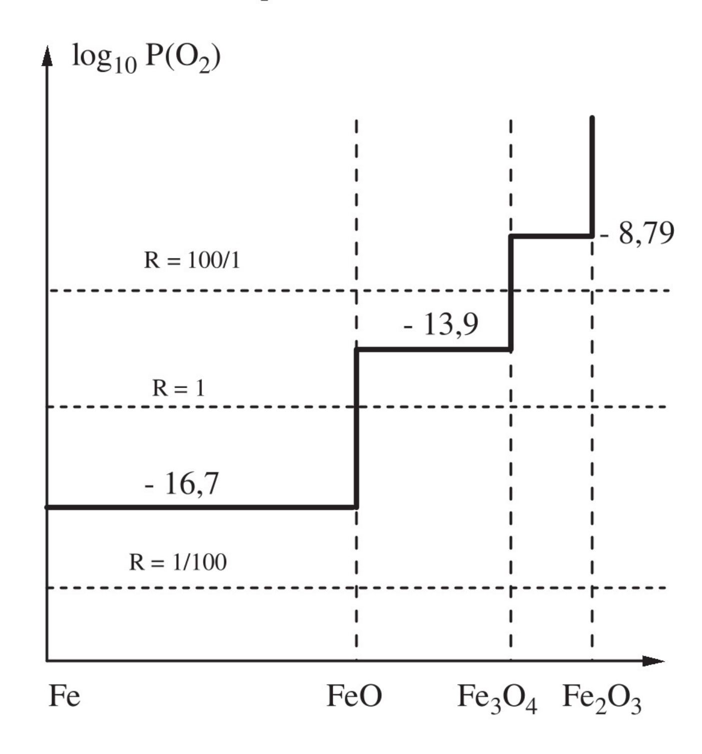
– système FeO-Fe_3O_4 :

$$\Delta G°(T) = -324\,160 \text{ J.mol}^{-1}$$
$$P(O_2) = 1{,}26.10^{-14} \text{ atm et } \log_{10} P(O_2) = -13{,}9$$

– système Fe_3O_4-Fe_2O_3 :

$$\Delta G°(T) = -201\,760 \text{ J.mol}^{-1}$$
$$P(O_2) = 1{,}63.10^{-9} \text{ atm et } \log_{10} P(O_2) = -8{,}79$$

À partir de ces résultats, on trace la courbe « isotherme » à 1 200 K, représentant la relation entre la composition de la phase solide et la pression d'oxygène. On supposera que le monoxyde (ou protoxyde) de fer FeO est stœchiométrique.



c) Pour faciliter la manipulation des mélanges oxydo-réducteurs CO_2/CO, on a tracé des abaques (annexe 5.2) sous forme de courbes $P(O_2)$ = constante, donnant la température en fonction du $\log_{10}$ $[P(CO_2)/P(CO)]$. On a porté, sur la figure précédente, les rapports R = $[P(CO_2)/P(CO)]$ correspondants à :

- R = 1/100 d'où la valeur de $\log_{10}P(O_2)$ estimée à partir des abaques −19,3. Ce mélange gazeux réduit tous les oxydes en fer métal. Mais on voit sur la figure que ce mélange est trop riche en CO, si bien que l'on doit considérer la réaction de Boudouard :

$$2\ CO = CO_2 + C$$

  La libération de carbone implique alors la carburation du fer.

- Pour R = 1, soit $\log_{10}P(O_2) \approx -15{,}5$, le mélange est en équilibre avec FeO ; en d'autres termes, il oxyde le fer en FeO ou réduit Fe_3O_4 en FeO.
- Pour R = 100/1, soit $\log_{10}P(O_2) \approx -11{,}5$, le mélange est en équilibre avec Fe_3O_4, donc il oxyde FeO ou réduit Fe_2O_3 en Fe_3O_4.

Exercice 5.5. Solubilité de l'oxygène dans l'argent

On veut utiliser une masse d'argent dont la température de fusion servira de point fixe pour étalonner un thermocouple. La solubilité de l'oxygène dans l'argent a été déterminée expérimentalement à 962 °C. Pour 100 g d'argent, on obtient les résultats suivants :

pression d'O_2 en mm de Hg	128	488	760	1 203
volume d'oxygène dissous (cm^3)	93,5	180,3	222	284,1

1°) Montrer que la dissolution de l'oxygène dans l'argent vérifie la loi de Sievert $P(O_2) = k(x_O)^2$ dans le domaine des faibles concentrations.

2°) Déduire des résultats précédents l'erreur que l'on peut faire, dans l'étalonnage d'un thermocouple, en déterminant le point de fusion de l'argent à l'air libre. On donne :

- température de fusion de l'argent pur : 960,8 °C ;
- enthalpie de fusion de l'argent pur : 11 255 $J.mol^{-1}$.

On écrira le processus de dissolution de l'oxygène dans l'argent liquide :

$$1/2O_2 \text{ (gaz)} = O_{\text{Ag liq}}$$

Masse molaire de l'argent : 107,88 mol^{-1}.

1°) L'oxyde d'argent Ag_2O se dissocie dans l'air aux environs de 150 °C. Néanmoins, le produit de décomposition n'est pas le métal pur mais de l'argent contenant un peu d'oxygène en solution solide. La fraction molaire x_O de l'oxygène en solution dépend de sa pression dans l'atmosphère expérimentale. Des mesures de solubilité en fonction de la pression $P(O_2)$ ont été effectuées à 962 °C. Dans 100 g d'argent, le nombre de moles est 100(g) / 107,88 ($g.mol^{-1}$) = 0,9269 mole. Sachant qu'une mole de gaz, dans les conditions normales de température et pression (NTP), occupe 22 414 cm^3, la fraction molaire de l'oxygène dans le solide est :

$$x_O = n_O/(n_O + n_{Ag})$$

où n_O est le nombre de moles d'oxygène dans le solide.

À partir du volume de gaz v mesuré, on obtient : $n_O = v / 22\,414$

$P(O_2)$ en mmHg (NTP)	128	488	760	1 203
x_O	0,008917	0,01706	0,02092	0,02662
$(x_O)^2$ $(\times 10^4)$	0,795	2,91	4,377	7,086
$P(O_2)\ /\ (x_O)^2$ $(\times\ 10^{-6})$	1,61	1,68	1,74	1,70

On voit que la pression d'oxygène peut se mettre sous la forme :

$$P(O_2) = k\,(x_O)^2 \quad \text{avec} \quad k \approx 1{,}68 \text{ mmHg}$$

soit :

$$x_O = [P(O_2)/k]^{1/2}$$

Cette relation de proportionnalité, appelée loi de Sievert, n'est en fait qu'une conséquence de la loi de Henry pour les solutions diluées (*Chimie des solides*, p. 222). En effet, considérons l'équilibre :

$$Ag + 1/2\ O_2 = \text{« AgO » solution diluée d'oxygène dans l'argent}$$

ou

$$1/2\ O_2\ (\text{gaz}) = \text{« O » en solution dans la phase condensée}$$

ce qui correspond à l'égalité des potentiels chimiques de l'oxygène dans la phase condensée (liquide ou solide, selon la température) et dans la phase gazeuse.

Soit :

$$1/2\ \mu(O_2) = \mu\ \ (\text{« O »})$$

avec :

$$\mu_{O_2} = \mu^\circ_{O_2} + RT\ \text{Ln}\ P_{O_2}$$
$$\mu_{\text{“O”}} = \mu^\circ_{\text{“O”}} + RT\ \text{Ln}\ x_O$$

On a donc une constante liée à cet équilibre :

$$K = \frac{x_O}{P_{O_2}^{1/2}}$$

ce qui montre que le carré de la fraction molaire est proportionnel à la pression d'oxygène. On en déduit que, dans les solutions Ag-O, l'argent suit la loi de Raoult (*Chimie des solides*, p. 223).

2°) L'argent fond à 960,8 °C. Donc, à 962 °C, il se trouve à l'état liquide. Lorsqu'on refroidit lentement ce liquide qui contient de l'oxygène en solution, il apparaît un solide pur (cf. un diagramme à eutectique, *Chimie*

des solides, p. 247, fig. 5.21, phase B) légèrement en dessous de 960,8 °C. À l'équilibre entre les deux phases, on a :

$$\text{Ag (solide pur)} = \text{Ag (liquide contenant O)} \quad \text{avec} \;\; K = x_{Ag}(\text{liq})$$

La relation, dite de Van't Hoff, donnant la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température, s'exprime sous la forme :

$$\frac{d\text{Ln}K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

ΔH est la variation d'enthalpie de la réaction effectuée de gauche à droite, liée à l'équilibre considéré. Ici, $\Delta H = h_{Ag}(\text{liq}) - h_{Ag}(\text{solide}) = L_f$, où L_f est l'enthalpie de fusion de l'argent pur et les h_{Ag}, les enthalpies molaires de l'argent, dans le liquide et dans le solide. La relation de Van't Hoff se met alors sous la forme :

$$d\,\text{Ln}\,x_{Ag} = -\frac{L_f}{R}.\frac{dT}{T^2}$$

ou, en intégrant entre l'état pur et l'état contenant de l'oxygène en solution :

$$(\text{Ln}\,x_{Ag})_{\text{liq pur}} - (\text{Ln}\,x_{Ag})_{\text{O en solution}} = \frac{L_f}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^{\text{pur}}}\right)$$

Le premier terme est nul puisque $x_{Ag} = 1$. T_f est la température de solidification de l'argent liquide contenant de l'oxygène, plus basse que la température T_f^{pur} de solidification de l'argent pur (principe de la cryoscopie). Il vient alors, puisque $x_{Ag} + x_O = 1$:

$$-(\text{Ln}\,x_{Ag})_{\text{O en solution}} = -\text{Ln}(1 - x_O) \approx x_O \quad \text{puisque} \quad x_O \ll 1.$$

On a donc :

$$x_O = \left(\frac{P_{O_2}}{k}\right)^{1/2} = \frac{L_f}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^{\text{pur}}}\right)$$

ce qui donne :

$$\left(\frac{P_{O_2}}{k}\right)^{1/2} \approx \frac{L_f}{R}\left(\frac{T_f^{\text{pur}} - T_f}{(T_f^{\text{pur}})^2}\right) = \frac{L_f}{R} \times \frac{\delta T}{(T_f^{\text{pur}})^2}$$

L'écart entre la température de solidification de la phase pure et celle de la phase contenant de l'oxygène est :

$$\delta T = \frac{(RT_f^{\text{pur}})^2}{L_f} \times \left(\frac{P_{O_2}}{k}\right)^{1/2}$$

C'est un abaissement de température tel que :

$$\delta T = \frac{8{,}314 \times (960{,}8 + 273{,}15)^2}{11\,255}\left(\frac{760/5}{1{,}68.10^6}\right)^{1/2}$$

$$= 10{,}7 \text{ degrés}$$

On voit que l'air, contenant 1/5 d'oxygène, est un milieu tout à fait inadapté pour mesurer la température de fusion (ou de solidification) de l'argent, car la dissolution de l'oxygène entraîne un abaissement de cette température de fusion. La même opération, effectuée sous atmosphère d'argon (ne contenant que 10^{-5} atm d'O_2), abaisse le point de fusion de seulement de 0,03 degré.

Exercice 5.6. Solutions régulières. Énergie d'interaction

Considérons le système Mg-Cd pour lequel on donne les grandeurs thermodynamiques exprimées en calories.mol^{-1} :

x_{Mg}	$\Delta H = h^m$	$\Delta H_{Cd} = h^m_{Cd}$	$\Delta H_{Mg} = h^m_{Mg}$
0	0	0	2 200
0,1	−300	55	−3 515
0,2	−655	35	−3 415
0,3	−975	−135	−2 935
0,4	−1 200	−530	−2 210
0,5	−1 300	−1 190	−1 410
0,6	−1 245	−2 010	−730
0,7	−1 055	−2 800	−305
0,8	−760	−3 410	−100
0,9	−400	−3 860	−18
1	0	−4 130	0

1°) Calculer la chaleur échangée avec le milieu extérieur lorsque l'on synthétise la solution solide contenant 1 mole de Cd et 4 moles de Mg.

2°) On donne les activités et les coefficients d'activité des deux constituants. Dire si ces solutions forment des solutions régulières. Si oui, dans quel domaine de compositions ?

3°) Donner l'expression du logarithme du coefficient d'activité de Cd dans le domaine où la solution est régulière. En déduire celle du logarithme du coefficient d'activité de Mg et calculer l'énergie d'interaction.

x_{Mg}	γ_{Mg}	γ_{Cd}	a_{Mg}	a_{Cd}
0	0,0345	1,00	0,00	1,00
0,1	0,044	0,989	0,0044	0,890
0,2	0,0625	0,927	0,0125	0,7415
0,3	0,1035	0,779	0,0310	0,5455
0,4	0,1905	0,559	0,0762	0,335
0,5	0,346	0,343	0,173	0,1715
0,6	0,5555	0,193	0,3332	0,0770
0,7	0,771	0,105	0,5395	0,0315
0,8	0,914	0,063	0,7310	0,0125
0,9	0,983	0,042	0,885	0,0042
1	1,000	0,032	1,000	0,000

1°) Une solution contenant 1 mole de cadmium pour 4 moles de magnésium est une solution de fraction molaire $x_{Mg} = 4/1 + 4 = 0{,}8$.

La chaleur échangée avec le milieu extérieur correspond à la variation d'enthalpie ΔH du système lors de la formation d'une solution contenant 1 mole de cadmium et 4 moles de magnésium, suivant la réaction :

$$\mathrm{Cd} + 4\mathrm{Mg} \rightarrow \langle \text{solution solide } \mathrm{Mg_4Cd} \rangle$$

L'enthalpie de la solution solide H a pour expression (*Chimie des solides*, p. 218) :

$$\mathrm{H} = \mathrm{n_{Mg}h_{Mg} + n_{Cd}h_{Cd}}$$

où les h_i sont les enthalpies molaires partielles de chacun des constituants de la solution solide. Il vient alors :

$$\Delta\mathrm{H} = \mathrm{H} - [\mathrm{n_{Mg}(h_{Mg})^{pur} + n_{Cd}(h_{Cd})^{pur}}]$$

Ce n'est rien d'autre que l'enthalpie de mélange car :

$$\Delta\mathrm{H} = \mathrm{n_{Mg}h_{Mg} + n_{Cd}h_{Cd}} - [\mathrm{n_{Mg}(h_{Mg})^{pur} + n_{Cd}(h_{Cd})^{pur}}]$$

ou

$$\mathrm{h^m = n_{Mg}(h_{Mg})^m + n_{Cd}(h_{Cd})^m}$$

Nous avons donc, pour la solution considérée (contenant 5 moles) :

$$\Delta\mathrm{H} = 1 \times (-3\,410) + 4 \times (-100) = -3\,810 \text{ calories}$$

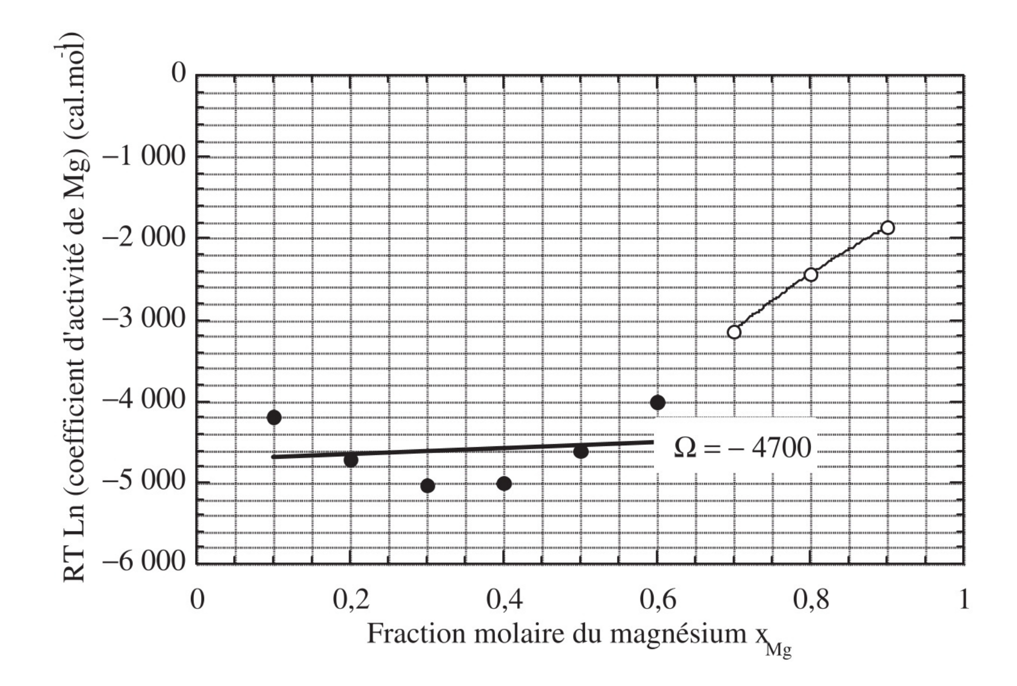
La réaction de formation de cette solution solide est exothermique.

2°) Rappelons qu'une solution régulière est une solution dont l'entropie de mélange est la même que celle d'une solution idéale (*Chimie des solides*, p. 231 et suiv.). La caractéristique principale d'une telle solution binaire (A + B) est :

$$\mathrm{RT\ Ln}\gamma_\mathrm{B}/(1 - \mathrm{x_B})^2 = \text{constante}$$

Il suffit donc de tracer $\mathrm{RT\ Ln}\ \gamma_\mathrm{B}/(1 - \mathrm{x_B})^2$. Si on obtient une valeur constante, la solution peut être considérée comme régulière. Les valeurs obtenues pour ce rapport (B ≡ Mg) à 543 K sont reportées dans le tableau et portées sur la figure suivante.

x_{Mg}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\mathrm{RT\ Ln}\gamma_{Mg}/x_{Cd}^2$	−4 189	−4 718	−5 037	−5 009	−4 610	−3 996	−3 138	−2 441	−1 862



On constate que la courbe obtenue passe par un minimum aplati et peut être considérée comme relativement constante dans l'intervalle $0{,}1 < x_{Mg} < 0{,}6$.

3°) L'enthalpie de mélange est liée à l'énergie d'interaction Ω entre les atomes qui constituent la solution solide. On a :

$$h^m = \Delta H^m = x_{Cd} x_{Mg} \Omega$$

Cette énergie d'interaction peut donc être calculée, dans le cadre de ce modèle, à partir des coefficients d'activité. On obtient, dans le cas d'une solution binaire (A + B) :

$$\mathrm{RT\ Ln}\gamma_B/(1 - x_B)^2 = \Omega$$

C'est la définition de la constante précédente. Pour des raisons de symétrie, on obtient également : $\mathrm{RT\ Ln}\ \gamma_B/(1 - x_B)^2 = \Omega$

La valeur obtenue est -4700 ± 300 cal.mol^{-1}. Cette valeur négative et peu élevée correspond à un système dont les constituants subissent une interaction attractive, sans néanmoins former un composé défini. L'activité de chacun des constituants présente un écart négatif par rapport à la loi de Raoult (cf. figure 5.7b, *Chimie des solides*, p. 223).

Exercice 5.7. Purification d'un gaz par le zirconium

On veut éliminer l'oxygène dissous dans le nickel pour obtenir un métal ultra-pur. Pour cela, on fait circuler, sous la pression atmosphérique, un courant d'hydrogène sur le métal chauffé à 800 °C. Au préalable, le courant gazeux passe sur des copeaux de zirconium chauffés à la même température. À cette température, la solubilité de l'oxygène dans le nickel en équilibre avec l'oxyde NiO est de 0,019 % en masse. En supposant que la concentration de l'oxygène dissous dans le nickel suive la loi de Henry, calculer le pourcentage d'oxygène résiduel après balayage par l'hydrogène, en admettant que l'équilibre soit atteint.

Données :

$$\Delta G^\circ_f(\mathrm{ZrO_2\ solide}) = -1\,087\,600 - 7{,}868\ \mathrm{T\ Ln\ T} + 247{,}35\ \mathrm{T}\ (\mathrm{J.mol^{-1}})$$
$$\Delta G^\circ_f(\mathrm{NiO\ solide}) = -244\,550 + 98{,}533\ \mathrm{T}\ (\mathrm{J.mol^{-1}})$$

L'hydrogène commercial n'est pas rigoureusement pur. Il contient des traces d'oxygène et de vapeur d'eau, gaz oxydants qui limitent son pouvoir réducteur. Pour le débarrasser de ces impuretés, on le fait circuler sur des copeaux de zirconium métal qui agit comme piège (ou « getter ») car l'équilibre Zr-ZrO_2 correspond à des pressions d'oxygène d'équilibre très basses dans le diagramme d'Ellingham, bien plus basses que les pressions d'équilibre du système Ni-NiO dans l'exemple choisi. Néanmoins, le nickel obtenu par réduction de NiO par cet hydrogène contient un peu d'oxygène sous forme de solution solide. La concentration de l'oxygène dissous dépend de la pression d'oxygène et suit la loi de Henry.

Considérons tout d'abord la pression d'oxygène imposée par le couple Zr-ZrO_2 à 800 °C (1 073 K) :

$$\mathrm{Zr + O_2 = ZrO_2} \qquad \Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f(\mathrm{ZrO_2\ solide}) = \mathrm{RT\ Ln\ P(O_2)}$$
$$= -881\,106\ \mathrm{J.mol^{-1}}$$

d'où

$$\mathrm{LnP(O_2)} = -98{,}76 \quad \text{et} \quad \mathrm{P(O_2)} = 1{,}28.10^{-43}\ \mathrm{atm}$$

Cette pression extrêmement basse n'a pas de sens physique, mais traduit néanmoins le fort caractère réducteur du zirconium métal.

Considérons maintenant l'équilibre Ni-NiO :

$$\mathrm{Ni} + 1/2\ \mathrm{O_2} = \mathrm{NiO} \qquad \Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f\ (\mathrm{NiO\ solide}) = 1/2\ \mathrm{RT\ Ln\ P(O_2)}$$

La pression d'oxygène en équilibre avec l'oxyde NiO et le métal contenant de l'oxygène en solution solide, à saturation, est $P(O_2) = 3.10^{-14}$ atm.

L'hypothèse de l'oxygène en solution dans le nickel, suivant la loi de Henry, implique que l'activité de l'oxygène dans le métal $(a_O)^{Ni}$ soit proportionnelle à la racine carrée de la pression d'oxygène (cf. exercice 5.6) :

$$1/2\ O_2\ (\text{gaz}) = O\ (\text{dans Ni})$$

ou

$$(a_O)^{Ni}/P(O_2)^{1/2} = \text{constante}$$

On a donc :

$$\begin{aligned}&(a_O)^{Ni}\ (\text{en présence de Zr})/(a_O)^{Ni}(\text{à saturation})\\&\quad = P(O_2)^{1/2}(Zr - ZrO_2)/P(O_2)^{1/2}\ (\text{à saturation})\\&\quad = \sqrt{1{,}28.10^{-43}}/\sqrt{3.10^{-14}}\\&\quad \approx 2.10^{-15}\end{aligned}$$

Puisque l'oxygène suit la loi de Henry, son activité est proportionnelle à sa fraction molaire x, d'où :

$$\begin{aligned}(a_O)^{Ni}\ (\text{avec Zr})/(a_O)^{Ni}\ (\text{à saturation}) &= (x_O)^{Ni}\ (\text{avec Zr})/(x_O)^{Ni}\\&\quad (\text{à saturation})\\&= \%\ O\ (\text{avec Zr})\ /\ \%\ O\ \text{à saturation}\\&= \%\ O\ (\text{avec Zr})/0{,}019\\&\approx 2.10^{-15}\end{aligned}$$

soit :

$$\%\ O\ (\text{avec Zr}) = 4.10^{-17}$$

Le pourcentage d'oxygène en solution dans le nickel métal a donc fortement chuté en présence de zirconium qui piège les impuretés gazeuses.

Exercice 5.8. Système fer-carbone. Activité du carbone

Le pourcentage de carbone dissous dans le fer peut être fixé par des mélanges gazeux CO_2-CO. On a ainsi obtenu à 1 000 °C, sous une pression d'une atmosphère, les résultats suivants :

% en masse de C	0,13	0,45	0,96	1,4
Pression de CO(atm)	0,891	0,966	0,9862	0,9919

1°) Calculer l'activité a_C du carbone dans les différentes solutions solides en prenant comme état standard le graphite solide pur.

On donne les expressions des ΔG°_T de réactions :

- C(solide) + $1/2O_2$ (gaz) → CO (gaz)
  $$\Delta G^\circ_T(CO) = -111\,710 - 87{,}65\ T\ (J.mol^{-1})$$
- C(solide) + O_2 (gaz) → CO_2 (gaz)
  $$\Delta G^\circ_T(CO_2) = -394\,130 - 0{,}84\ T\ (J.mol^{-1})$$

ainsi que les masses atomiques du carbone et du fer : C = 12 et Fe = 56

2°) Calculer la fraction molaire x_C du carbone pour chacune de ces compositions. Tracer la courbe $a_C = f\ (x_C)$. En déduire la solubilité maximum dans la solution solide fer-carbone appelée austénite. Tracer la courbe donnant le coefficient d'activité γ_C du carbone.

3°) Exprimer la relation entre a_C, γ_C, a'_C et γ'_C où a'_C et γ'_C sont l'activité et le coefficient d'activité du carbone quand on prend comme état standard le carbone en solution infiniment diluée (graphite pur dans une solution hypothétique qui suivrait la loi de Henry). Vers quelle valeur tend γ_C quand x_C tend vers 0 ? En déduire les valeurs de a'_C et tracer $a'_C = f(x_C)$.

4°) La constante d'équilibre pour le couple de transformations :

$$2\ H_2\ (gaz) + C(solide) = CH_4\ (gaz)$$

a pour valeur, à 1 000 °C, $K = 9{,}6.10^{-3}$.

a) Calculer la fraction molaire et le pourcentage en masse du carbone dans un échantillon d'austénite en équilibre à 1 000 °C, avec un mélange gazeux contenant 99,5 % en mole d'hydrogène, sous une pression de 1 atmosphère.

b) Une austénite, contenant 0,4 % en masse de carbone (acier), est soumise à un mélange gazeux contenant 99,5 % en mole d'hydrogène, sous une pression de 2 atmosphères. Cet acier sera-t-il carburé ou décarburé ?

5°) L'étude de l'équilibre de l'austénite avec des mélanges CH_4-H_2 donne des résultats qui peuvent être représentés à toutes températures, avec une bonne précision, par la relation :

$$\mathrm{Ln}\ a_c = \mathrm{Ln}\ (x_c/x_{Fe}) + 6{,}6(x_c/x_{Fe})$$

où a_c est l'activité du carbone et x_c et x_{Fe} respectivement les fractions molaires du carbone et du fer. En déduire l'expression de l'activité du fer.

1°) L'activité du carbone en solution solide diluée dans le fer (austénite) est imposée par les équilibres hétérogènes (1) ou (2) :

Équilibre de Boudouard :

$$2\ CO\ (gaz) = C\ (solide) + CO_2\ (gaz) \qquad \Delta G^\circ_T \qquad (1)$$

ou

$$CH_4\ (gaz) = C\ (solide) + 2\ H_2\ (gaz) \qquad \Delta G^\circ_T \qquad (2)$$

Dans le cas présent, c'est la réaction de Boudouard qu'il faut considérer, puisque l'on a un mélange gazeux contenant du monoxyde et du dioxyde de carbone, en présence de carbone. Cette réaction se produit pour les mélanges très riches en monoxyde (partie hachurée de l'annexe 5.2, *Chimie des solides*, p. 266).

En présence de carbone solide pur, les constantes d'équilibre ont pour expression :

$$K_2 = \frac{P^2_{H_2}}{P_{CH_4}} = \exp -\frac{\Delta G^\circ_T(2)}{RT}$$

et

$$K_1 = \frac{P_{CO_2}}{P^2_{CO}} = \exp -\frac{\Delta G^\circ_T(1)}{RT}$$

Les variations d'enthalpie libre standard ΔG°_T ne dépendent que des potentiels standards et l'on a :

$$\Delta G^\circ_T(1) = \mu^\circ_C + \mu^\circ_{CO_2} - 2\mu^\circ_{CO}$$

et

$$\Delta G^\circ_T(2) = \mu^\circ_C + 2\mu^\circ_{H_2} - \mu^\circ_{CH_4}$$

Si maintenant le carbone est incorporé dans l'austénite sous forme de solution solide, on doit considérer les réactions :

$$2\ CO\ (gaz) = C\ (en\ solution\ solide) + CO_2\ (gaz) \qquad \Delta G^\circ_T \qquad (1)$$

ou

$$CH_4\ (gaz) = C\ (en\ solution\ solide) + 2\ H_2\ (gaz) \qquad \Delta G^\circ_T \qquad (2)$$

Les variations d'enthalpies libres standards ΔG°_T et les constantes K restent inchangées puisqu'elles ne dépendent que des $\mu°$. Mais les expressions de ces dernières deviennent :

$$K_1 = \frac{P_{CO_2}}{P^2_{CO}} \times a_C = \exp - \frac{\Delta G^\circ_T(1)}{RT}$$

et

$$K_2 = \frac{P^2_{H_2}}{P_{CH_4}} \times a_C = \exp - \frac{\Delta G^\circ_T(2)}{RT}$$

Les rapports des pressions partielles dépendent de l'activité du carbone a_C, qui est elle-même fonction de la fraction molaire de ce soluté $x_C = n_C/n_C + n_{Fe}$ où les n_i sont les nombres de moles du carbone et du fer.

2°) L'analyse des alliages fer-carbone est souvent exprimée en pourcentage massique, si bien que la fraction molaire du carbone est calculée à partir de ce pourcentage. Les masses atomiques du carbone et du fer étant respectivement 12 et 56, on a :

$$\begin{aligned} x_C &= \frac{n_C}{n_C + n_{Fe}} = \frac{\text{masse de C} / 12}{\text{masse de C} / 12 + \text{masse de Fe} / 56} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{\text{masse de Fe}}{\text{masse de C}} \times \frac{12}{56}} = \frac{1}{1 + \frac{\text{\% de Fe}}{\text{\% de C}} \times \frac{12}{56}} \end{aligned}$$

Prenons le cas de l'équilibre (1) ; K_1 est exprimée en fonction des pressions partielles des oxydes de carbone, en présence du carbone solide pur. Si son expression devient fonction de l'activité du carbone, sa valeur reste constante : on dit que l'état standard choisi pour définir l'activité est le carbone solide pur ; c'est l'activité de Raoult $a_C = a^R_C$. Pour chaque valeur du pourcentage en masse du carbone, les pressions partielles des oxydes de carbone varient et l'on en déduit la valeur de l'activité :

$$a^R_C = K_1 \times (P_{CO})^2 / P_{CO_2}$$

La valeur de K_1 est calculée à partir de ΔG°_T (CO) et $\Delta G^\circ_T(CO_2)$. En effet, la réaction de Boudouard est la différence :

$$\begin{aligned} &[C(\text{solide}) + O_2\ (\text{gaz}) \rightarrow CO_2\ (\text{gaz})] - 2 \\ &\qquad \times [C(\text{solide}) + 1/2\ O_2\ (\text{gaz}) \rightarrow CO\ (\text{gaz})] \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_T\ (1) &= \Delta G^\circ_T\ (CO_2) - 2 \times \Delta G^\circ_T(CO) \\ &= -RT\ \text{Ln}\ K_1 \\ &= 170\,710 - 174{,}46\ T\ (J.mol^{-1}) \end{aligned}$$

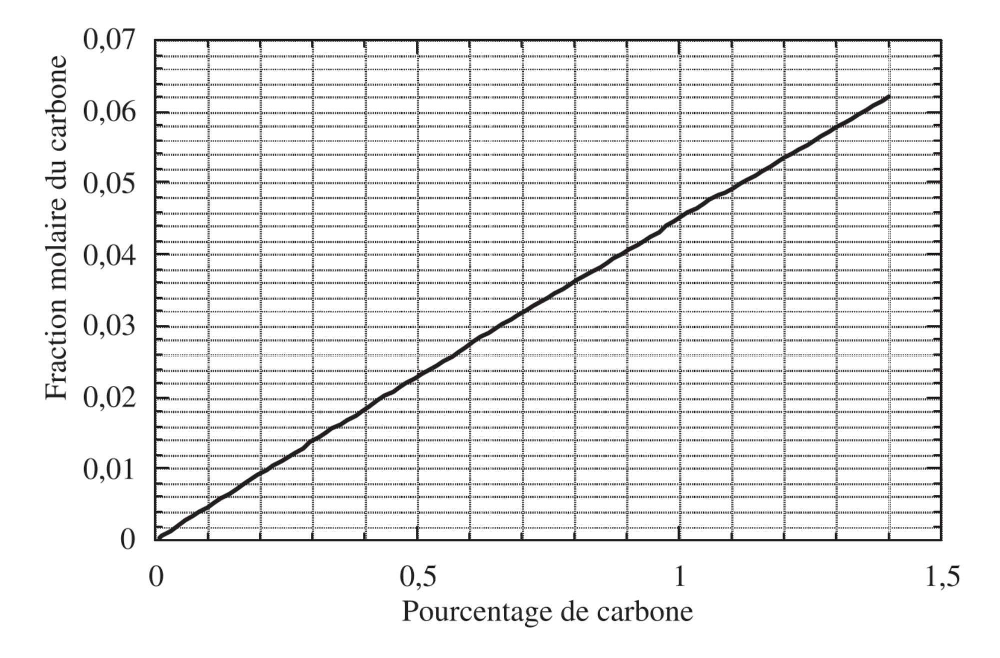
d'où :

$$K_1\ (1\,273\ K) = 128{,}3$$

Les valeurs de l'activité obtenues sont :

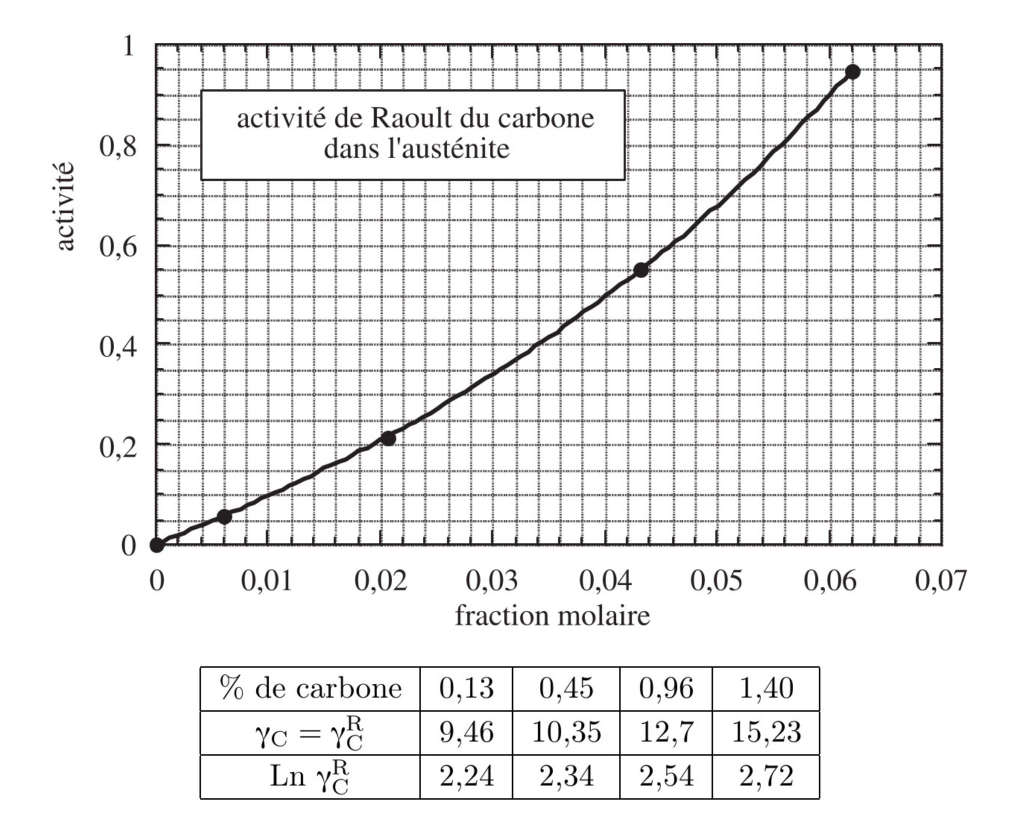
% de C (en masse)	0,13	0,45	0,96	1,4
P_{CO}	0,891	0,966	0,986	0,992
P_{CO2}	0,109	0,034	0,014	0,008
x_C	0,006	0,0206	0,0432	0,062
a_C^R	0,0568	0,2139	0,549	0,9467

Traçons les courbes « fraction molaire du carbone $x_C = f$ (% de carbone) » et « $a_C^R = f\ (x_C)$ ».



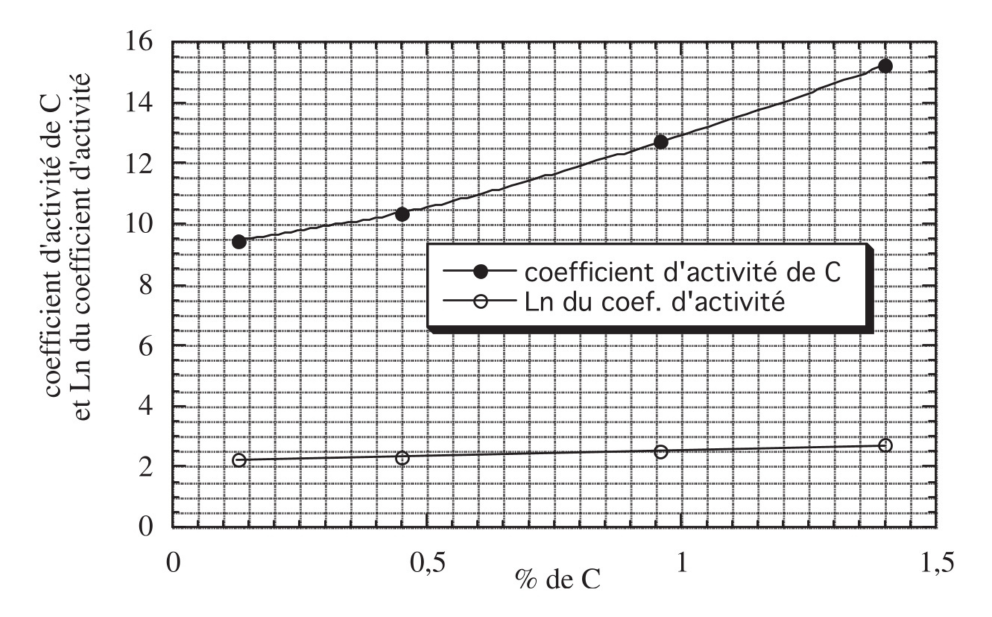
On voit que l'activité du carbone tend vers 1 pour $x_C = 0{,}064$; cela signifie que le potentiel chimique du carbone est tel que $\mu_C = \mu_C^\circ + RT\ Ln\ a_C = \mu_C^\circ$. Le carbone en solution dans l'austénite devient en équilibre avec le carbone solide pur : on a atteint la limite de solubilité du carbone dans le fer.

Une grandeur caractéristique est le coefficient d'activité γ reliant l'activité à la fraction molaire définie par $a_C = \gamma \times x_C$. Si le soluté suit la loi de Henry, $a_C = k_H.x_C$, on doit avoir γ constant. Pour vérifier ce comportement, il faut tracer $\gamma = f(x_C)$. Le coefficient ainsi défini est le coefficient d'activité de Raoult, puisque l'activité définie à partir des mesures de pressions des oxydes de carbone est l'activité de Raoult. Calculons le coefficient d'activité ainsi que son logarithme.



% de carbone	0,13	0,45	0,96	1,40
$\gamma_C = \gamma_C^R$	9,46	10,35	12,7	15,23
Ln γ_C^R	2,24	2,34	2,54	2,72

Si l'on trace γ_C^R ou Ln γ_C^R en fonction de x_C, lorsque x_C tend vers 0, γ_C^R tend vers une constante, plus facile à déterminer en prenant le logarithme.



On voit que si x_C tend vers 0, Ln γ_C^R tend 2,21, d'où $\gamma_C^R = 9{,}1$. C'est le coefficient de Henry.

3°) Une autre approche des solutions diluées consiste à écrire un équilibre fictif où le carbone suivrait la loi de Henry dans tout le domaine de concentration :

$2\ CO(gaz) = C$ (en solution solide infiniment diluée)

$+ CO_2$ (gaz) $\qquad \Delta G^\circ_T \quad (1')$

La constante de cet équilibre a pour expression :

$$K'_1 = \frac{P_{CO_2}}{P^2_{CO}}.a'_C = \exp - \frac{\Delta G^\circ_T(1')}{RT}$$

L'activité considérée a'_C est définie à partir d'un nouvel état standard fictif, qui est le carbone pur en solution infiniment diluée. Cette nouvelle activité a'_C, ou activité de Henry a^H_C, est utile pour remplacer l'activité (difficile à déterminer expérimentalement) par la fraction molaire, dans l'expression de la constante d'équilibre. On a alors :

$$K'_1 = \frac{P_{CO_2}}{P^2_{CO}}.x_C = \exp - \frac{\Delta G^\circ_T(1')}{RT}$$

Il est facile de relier les deux activités puisque $a_C = \gamma \times x_C$. Il vient :

$$\frac{a^R_C}{a^H_C} = \frac{\gamma^R_C \times x_C}{\gamma^H_C \times x_C}$$

Si x_C tend vers 0, le coefficient d'activité de Henry $\gamma' = \gamma^H_C$ tend vers 1, puisqu'on veut assimiler activité et fraction molaire, tandis que γ^R_C tend vers 9,1. On a donc :

$$a^H_C = a^R_C/9{,}1$$

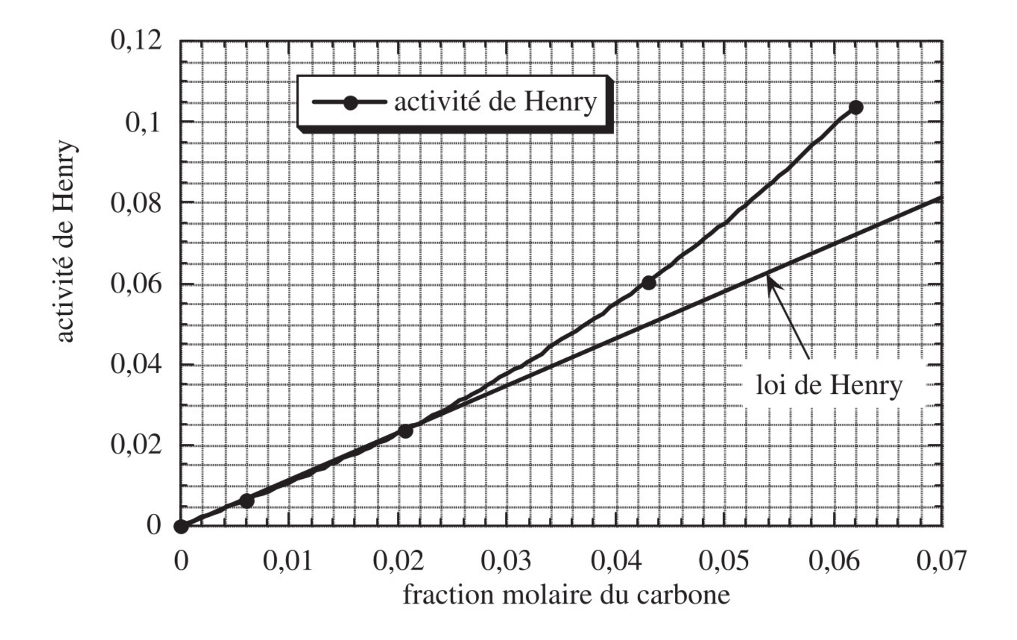
Les valeurs obtenues sont dans le tableau suivant :

% de carbone	0,13	0,45	0,96	1,4
a^H_C	0,00624	0,0235	0,0604	0,104
x_C	0,006	0,0206	0,043	0,062

On voit que c'est uniquement pour les très faibles concentrations en carbone que l'on peut assimiler activité de Henry et fraction molaire. Cela est mis en évidence en traçant la courbe : « activité de Henry en fonction de la fraction molaire ».

4°) **a)** La réaction entre la solution solide Fe-C, le méthane et l'hydrogène s'écrit :

$$2\ H_2 + C \text{ (en solution solide)} = CH_4$$



avec

$$\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2 \times a_C^R} = 9,9.10^{-3}$$

Les pressions partielles de l'hydrogène et du méthane étant respectivement de 0,995 et 0,005 atmosphère, on obtient $a_C^R = 0{,}526$. À partir de la courbe précédente, donnant l'activité en fonction de la fraction molaire, on peut estimer que $x_C = 0{,}0542$, soit 0,93 % de C.

b) Un acier (solution solide pauvre en carbone) à 0,4 % de C est soumis à 1 000 °C à un mélange hydrogène (99 %) – méthane (1 %) sous une pression totale de 2 atmosphères. Comme précédemment, ce pourcentage de carbone correspond à $x_C = 0{,}0184$ et $a_C^R = 0{,}185$.

Exprimons la variation d'enthalpie libre de la réaction de carburation par le méthane. Il vient (*Chimie des solides*, p. 205) :

$$\begin{aligned} \Delta G = \Delta G_T^\circ + RT \text{ Ln } B &= \Delta G_T^\circ + RT \text{ Ln}\frac{P_{H_4}}{P_{H_2}.a_C^R} \\ &= -RT \text{ Ln } K + RT \text{ Ln}\frac{P_{H_4}}{P_{H_2}.a_C^R} \\ &= 9{,}6.10^{-3} + RT \text{ Ln } 0{,}0276 > 0 \end{aligned}$$

La variation d'enthalpie libre étant positive, cela signifie que la réaction s'effectue spontanément de la droite vers la gauche : il y a carburation de la phase solide.

5°) L'activité du carbone peut s'exprimer en fonction des grandeurs mesurables que sont les fractions molaires. On trouve expérimentalement :

$$\text{Ln } a_c = \text{Ln } (x_c/x_{Fe}) + 6{,}6\ (x_c/x_{Fe})$$

Il est alors possible de calculer l'activité du fer à partir de l'activité du carbone en utilisant la relation de Gibbs-Duhem (*Chimie des solides*, p. 229) :

$$x_{Fe}\ \text{dLn } a_{Fe} + x_C\ \text{dLn } a_C = 0$$

d'où :

$$\text{dLn } a_{Fe} = -(x_C/x_{Fe})\ \text{dLn } a_C$$

Changeons de variable en posant $y = x_C/x_{Fe}$. Il vient :

$$\begin{aligned}\text{dLn } a_{Fe} &= -y[\text{dLn } y + 6{,}6\ ydy] \\ &= -y[dy/y + 6{,}6\ ydy] \\ &= -dy - 6{,}6\ ydy\end{aligned}$$

En intégrant entre le fer pur ($x_{Fe} = 1$) et une valeur quelconque x_{Fe} de la solution solide, on obtient, en se rappelant que le fer, solvant, suit la loi de Raoult ($a_{Fe} \approx x_{Fe}$) :

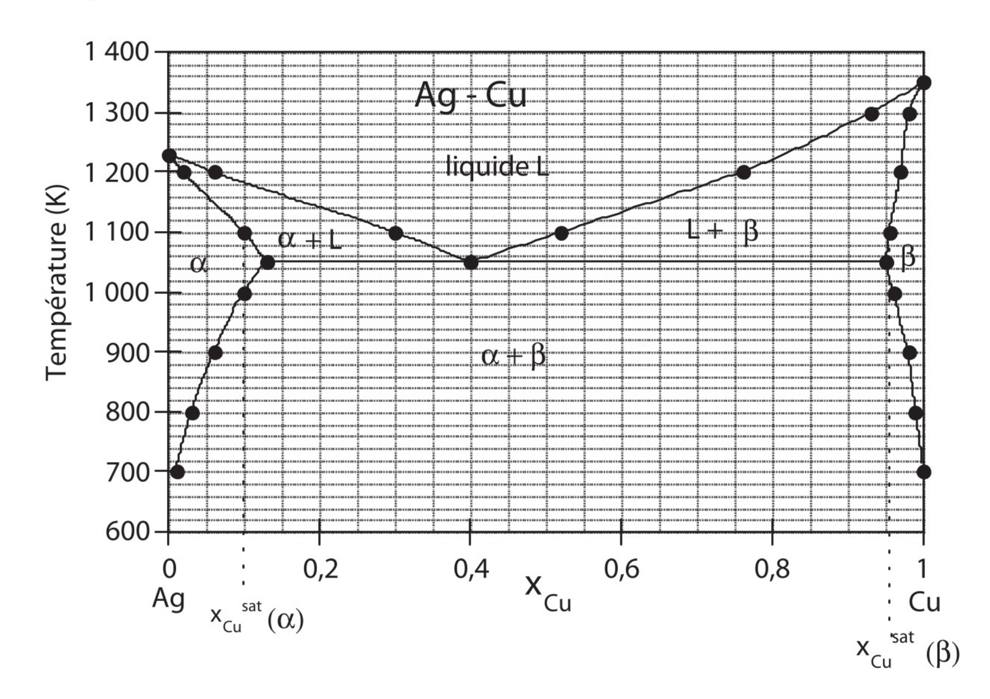
$$\begin{aligned}\int_{x_{Fe}=1}^{x_{Fe}} \text{dLn } a_{Fe} = [\text{Ln } a_{Fe}]_{x_{Fe}=1}^{x_{Fe}} &= -\int_{x_C=0}^{x_C} dy - 6{,}6 \int_{x_C=0}^{x_C} ydy \\ (\text{Ln } a_{Fe})_{x_{Fe}} - (\text{Ln} a_{Fe})_{x_{Fe}=1} &= (\text{Ln } a_{Fe}) \\ &= -\left[\frac{x_C}{x_{Fe}}\right]_0^{x_C} - 3{,}3\left[\left(\frac{x_C}{x_{Fe}}\right)^2\right]_0^{x_C}\end{aligned}$$

d'où :

$$(\text{Ln } a_{Fe}) = -\left[\frac{x_C}{x_{Fe}}\right] - 3{,}3\left[\left(\frac{x_C}{x_{Fe}}\right)^2\right]$$

Exercice 5.9. Système argent-cuivre

1°) Considérons le diagramme de phases du système binaire Ag-Cu, établi à pression constante :



a) On refroidit un liquide de composition $x_{Cu} = 0{,}2$. Décrire ce qui se passe lors du refroidissement ; donner en particulier l'allure du thermogramme et préciser la variance du système. Donner la composition des phases en présence à 1 000 K, ainsi que leurs pourcentages respectifs.

b) En supposant que la solubilité du cuivre dans l'argent (phase α) dépend linéairement de la fraction molaire, quelle est la teneur en cuivre dans la solution solide à 1 140 K ?

c) On prend un barreau d'argent contenant 10 % en mole de cuivre. Ce barreau est porté à 1 150 K. Le liquide et le solide sont séparés. Quel est le pourcentage de cuivre restant ? Le barreau est alors refondu à 1 300 K. Lors du refroidissement, à quelle température la nouvelle phase solide apparaîtra-t-elle ? Quelle sera sa composition ? Ce processus de purification est appliqué dans la fusion de zone.

d) Donner l'expression du coefficient d'activité du cuivre dans la phase α, à 1 000 K. On précisera l'état standard choisi pour définir cette activité du cuivre. Quelle est sa valeur au maximum de

solubilité ? En déduire celle de l'argent. Tracer le diagramme :

$$\text{activité} = \text{f(composition)}.$$

2°) À 700 K, la solubilité maximale du cuivre dans l'argent en solution solide est $x_{Cu}^{max} = 10^{-2}$, où x_{Cu} est la fraction molaire du cuivre dans la solution. On suppose que, dans le domaine de composition $0 \leq x_{Cu} \leq 10^{-2}$, le cuivre suit la loi de Henry. Dans un processus de purification de l'argent obtenu à partir de minerais cuprifères, on extrait le cuivre par action du sulfure d'argent Ag_2S qui se transforme en sulfure de cuivre Cu_2S suivant la réaction :

$$2\ \text{Cu (solut.sol.)} + Ag_2S\ (\text{solide pur}) \rightarrow 2\ \text{Ag (solut.sol.)} + Cu_2S\ (\text{solide pur})$$

Cette réaction est effectuée en atmosphère inerte (azote ou argon). Que devient la solubilité maximale du cuivre dans l'argent en présence des deux sulfures ?

On donne les enthalpies libres standards des réactions en $J.mol^{-1}$:

$$2\ \text{Cu}\ (\mathbf{sp}) + 1/2\ S_2\ (\text{gaz}) \rightarrow Cu_2S\ (\mathbf{sp})$$
$$\Delta G^\circ T(I) = -142\,750 - 26\ T \log_{10}\ T + 120\ T$$

$$2\ \text{Ag}\ (\mathbf{sp}) + 1/2\ S_2\ (\text{gaz}) \rightarrow Ag_2S\ (\mathbf{sp})$$
$$\Delta G^\circ T(II) = -87\,740 + 34{,}52\ T$$

3°) Un expérimentateur veut déterminer la température de fusion de l'argent et il utilise un métal contenant du cuivre dont la teneur est $x_{Cu} = 10^{-2}$. Quelle erreur va-t-il commettre ? On supposera que le solide qui se dépose est Ag(**sp**). La température réelle de fusion de l'argent est 961 °C et l'enthalpie de fusion est $\Delta H_f^\circ(Ag) = 11\,244\ J.mol^{-1}$. On rappelle la relation fondamentale de la cryoscopie :

$$\text{Ln}a_{Ag}^{R} \approx \frac{\Delta H_f}{R}\left[\frac{1}{T_f^0} - \frac{1}{T_f}\right]$$

où T_f est la température de solidification commençante de la solution et T_f° la température de solidification de Ag liquide pur.

En réalité, le solide qui se dépose est une solution solide riche en Ag. Le résultat du calcul précédent donne-t-il une valeur plus faible ou plus forte que le ΔT expérimental ? Expliquer par un raisonnement simple, sans faire de calcul.

4°) On donne les grandeurs thermodynamiques standards à 298 K :

	O_2 gaz	Cu solide	Cu_2O solide	Ag solide	Ag_2O solide	CuO solide
ΔH°_{f298} ($J.mol^{-1}$)			−163 000		−30 500	−154 660
S°_{f298} ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	205	33,4	93,6	42,6	125	2,6

On donne également l'enthalpie de fusion du cuivre : 12 960 $J.mol^{-1}$ à sa température de fusion (1 083 °C).

On enferme, dans un réacteur vidé de son air, une quantité suffisante d'oxyde cuivrique CuO en excès que l'on porte à 1 100 K. Quelles sont les valeurs des pressions partielles d'oxygène P_{O_2} correspondant aux divers équilibres que l'on peut envisager ? Lorsque la quantité de CuO de départ est suffisante, quelles sont les phases solides en présence et quelle est la valeur de P_{O_2} à l'équilibre ?

On refait l'expérience précédente, en plaçant l'oxyde CuO en excès dans une nacelle d'argent.

a) L'argent est-il oxydé ?

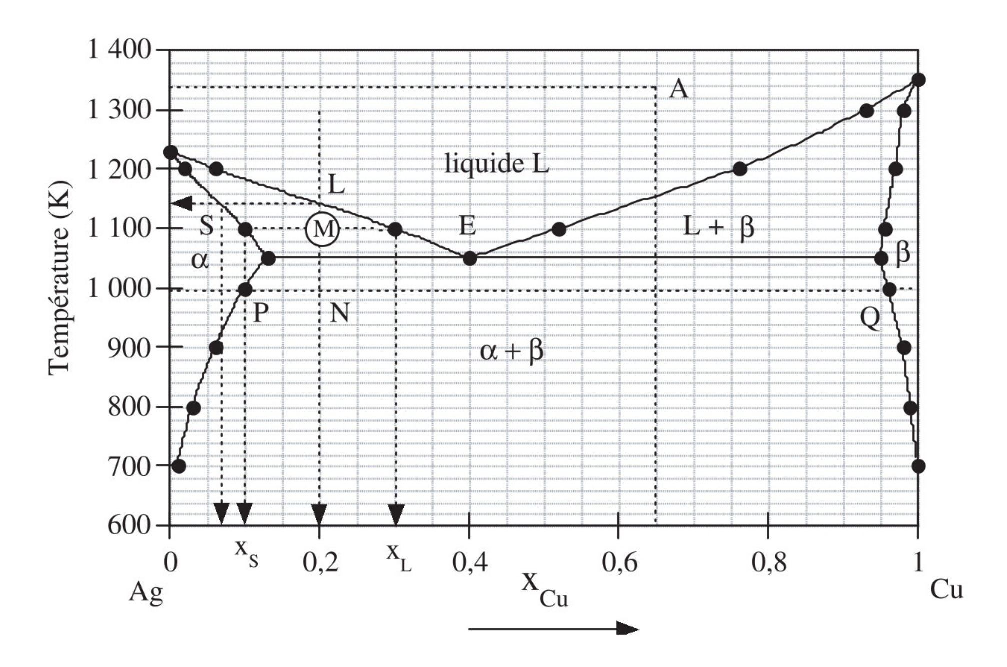
b) Montrer que la présence d'argent peut permettre à l'équilibre suivant de se produire :

$$2\ CuO\ (\mathbf{sp}) = 2\ Cu(\mathbf{ss}\ dans\ Ag) + O_2$$

Pour quelle valeur de l'activité du cuivre la coexistence des trois phases solides Cu, Cu_2O et CuO peut-elle être observée ?

1°) **a)** Le diagramme Ag-Cu (température-composition) est typiquement un diagramme à eutectique, déterminé à pression constante (P = 1 atmosphère), que l'on peut décrire de la manière suivante :

- Dans le domaine des hautes températures ($T \geq 1\,050$ K), on observe une seule phase liquide (liquide L). La température minimum à laquelle on observe le liquide est la température du mélange eutectique E (1 050 K). Le mélange eutectique est le système biphasé solide dont la fusion donne un liquide de même composition globale que le solide (ici 40 % en mole de cuivre). Cette température est la plus basse pour laquelle on peut observer une phase liquide. La variance est $v = C + 2 - \varphi$. Le nombre de constituants indépendants est $C = 2$ et le nombre de phases est $\varphi = 1$. La variance est donc égale à 3 : c'est le nombre de variables nécessaires pour définir le système. Un point A du diagramme est défini par la pression (qui est celle à laquelle le diagramme a été établi), la température T_A et la composition x_A.

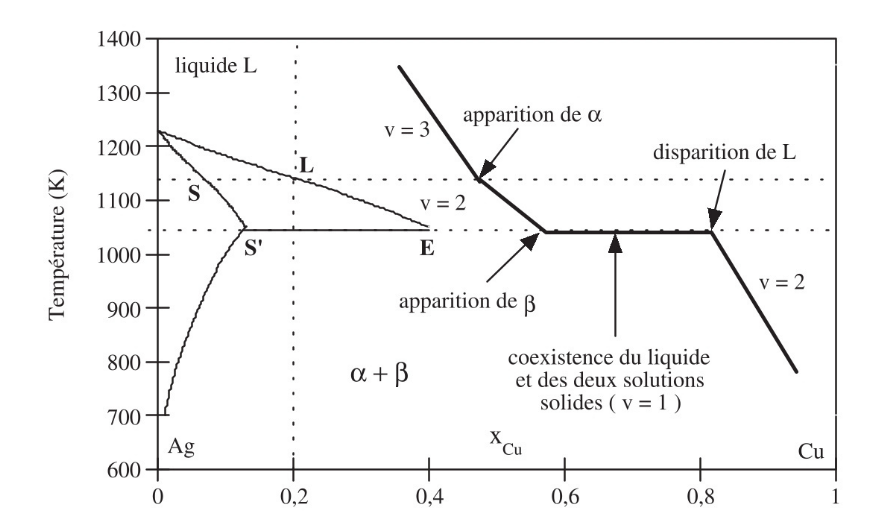


- Du côté riche en argent, il y a formation d'une solution solide α dont la structure cristalline est celle de l'argent avec incorporation d'atomes de cuivre répartis au hasard sur les sites Ag. La solubilité maximale correspond à la température eutectique (≈ 13 % en mole de cuivre). La variance est aussi égale à 3 et tout point du domaine est défini par P, T et x.
- Le domaine correspondant à la phase liquide et celui correspondant à la solution solide α sont séparés par un domaine biphasé L + α dont les limites sont le liquidus et le solidus. La variance est $v = 2 + 2 - 2 = 2$. Deux variables suffisent pour définir le système. En effet, à une température T, tout point M de composition globale x_M (ici 0,2) correspond à la coexistence d'un liquide de composition x_L sur la courbe de liquidus et d'une solution solide de composition x_S sur le solidus. La proportion de chacune des phases est donnée par la règle des moments chimiques (ou du levier) : % liquide / % de solide = MS / ML.
- Du côté riche en cuivre, il existe une autre solution solide β dont la structure est celle du cuivre contenant de l'argent réparti au hasard sur les sites du cuivre.
- Le liquide L et la solution solide β sont séparés par un domaine biphasé L + β.
- Enfin, en dessous de la température eutectique, encadré par les deux solutions solides α et β, se trouve un domaine biphasé contenant ces deux solutions solides. Un point quelconque N de ce domaine est caractérisé par 2 variables (pression et tempé-

rature). La composition des phases est imposée ; la phase α a la composition P et la phase β a la composition Q. La proportion relative de ces phases est : % de α / % de β = NQ / NP.

b) Le refroidissement d'un liquide à 20 % en mole de cuivre est schématisé sur la figure suivante.

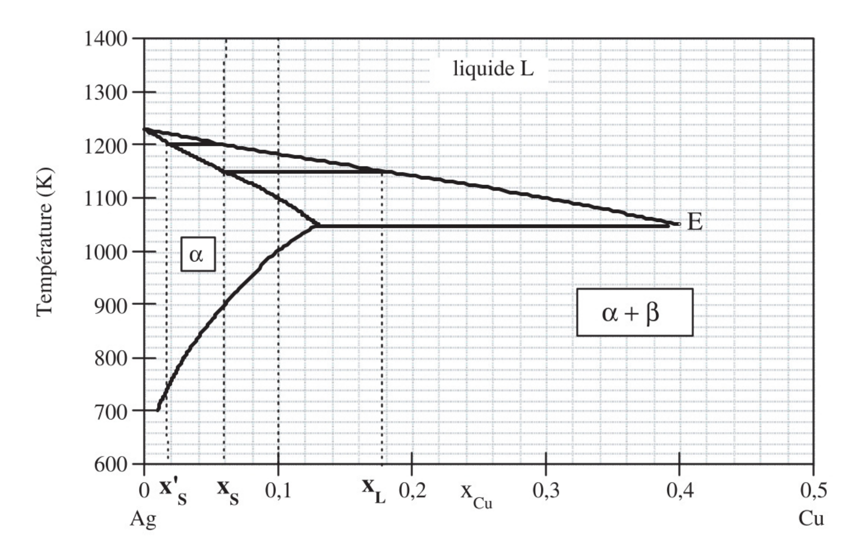
- En L (sur le liquidus), il y a apparition de la solution solide α de composition S (sur le solidus) pour une température voisine de 1 140 K. La variance est égale à 2 puisque les compositions sont fixées. La composition du microcristal, lue sur le diagramme, apparaissant à cette température, est approximativement $x_{Cu} = 0{,}07$.
- Le système se refroidit avec augmentation de la quantité de solide et diminution du liquide. La composition du solide évolue de S à S' en suivant la courbe du solidus. La composition du liquide diminue pour atteindre la composition eutectique E le long du liquidus. Dans cette étape, les trois phases L, α et β coexistent et la variance est égale à 1 puisque la pression, la température et les compositions sont imposées par le système. Cette valeur de la variance impose une température constante de 1 050 K.
- Puis il y a disparition du liquide, seules les phases solides restent et la température du système se remet à décroître.



À 1 100 K, le point S correspond à $x_{Cu} = 0{,}1$ et le point L à $x_{Cu} = 0{,}3$. La composition globale du liquide de départ étant 0,2, la règle des moments chimiques conduit à 50 % de chaque phase.

c) Si l'on porte à 1 150 K un barreau d'argent contenant 10 % en mole de cuivre ($x_{Cu} = 0{,}1$), il apparaît une solution solide de composition $x_S \approx 0{,}06$ et un liquide de composition $x_L \approx 0{,}175$. Le pourcentage

de cuivre restant dans l'argent est donc 0,06 % en mole. Ce solide, séparé du liquide, est alors porté à 1 300 K, température à laquelle il est refondu. Le refroidissement de ce liquide fait apparaître une nouvelle solution solide à 1 200 K, de composition $x'_{Cu} \approx 0{,}02$. L'argent ainsi formé a été purifié.



d) Dans la solution solide α, le solvant est l'argent et le soluté, le cuivre. Si l'on définit l'activité du cuivre en prenant comme état standard le cuivre solide pur, le potentiel chimique du cuivre a pour expression :

$$\mu_{Cu}^{(\alpha)} = \mu_{Cu}^{\circ} + RT\ \text{Ln}\ a_{Cu}^{R}$$

L'activité est reliée à la fraction molaire par le coefficient d'activité $a_{Cu} = \gamma_{Cu} x_{Cu}$. À la limite de solubilité du cuivre dans l'argent, la solution solide est saturée en cuivre et l'on pose $\gamma_{Cu} = \gamma_{Cu}^{\circ}$. Cette solution solide α est alors en équilibre avec la solution solide β dans laquelle Cu est le solvant et Ag le soluté, solution solide elle-même saturée en argent. On a donc :

$$\mu_{Cu(sat)}^{\alpha} = \mu_{Cu(\text{saturée en Ag})}^{\beta} = \mu_{Cu(sat)}^{\beta}$$

où $\mu_{Cu(sat)}^{\beta}$ est le potentiel chimique du cuivre dans la solution solide β au maximum de solubilité de l'argent. Si on continue à prendre comme état standard le cuivre solide pur, dans la solution β le cuivre est le solvant et suit la loi de Raoult :

$$\mu_{Cu(sat)}^{\beta} = \mu_{Cu}^{\circ} + RT\ \text{Ln}\ a_{Cu}^{R} = \mu_{Cu}^{\circ} + RT\ \text{Ln}\ x_{Cu}$$

puisque $a_{Cu}^{R} = x_{Cu}$. Par contre, dans la phase α, le cuivre est le soluté et suit la loi de Henry, c'est-à-dire : $a_{Cu} = k_H x_{Cu} = \gamma_{Cu}^{\circ} x_{Cu}$. Par conséquent :

$$\mu_{Cu(sat)}^{\beta} = \mu_{Cu}^{\circ} + RT\ \text{Ln}\ a_{Cu}^{R} = \mu_{Cu}^{\circ} + RT\ \text{Ln}\ x_{Cu} + RT\ \text{Ln}\gamma_{Cu}^{\circ}$$

L'égalité des potentiels chimiques du cuivre aux deux limites conduit à :

$$\mu^{\circ}_{Cu} + RT\ Ln\ x^{\alpha}_{Cu(sat)} + RT\ Ln\ \gamma^{\circ}_{Cu} = \mu^{\circ}_{Cu} + RT\ Ln\ x^{\beta}_{Cu(sat)}$$

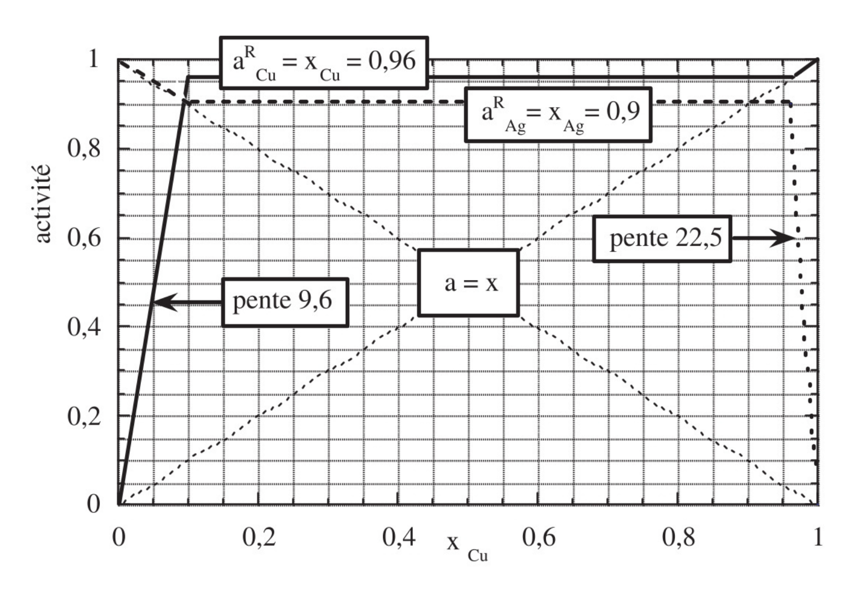
d'où la relation cherchée :

$$\gamma^{\circ}_{Cu} = \frac{x^{sat}_{Cu}(\beta)}{x^{sat}_{Cu}(\alpha)}$$

À 1 000 K, dans la phase α, la solubilité maximum du cuivre dans l'argent est $x_{Cu}(\alpha) = 0{,}1$; tandis que dans la solution solide β, la solubilité maximum du cuivre dans l'argent correspond à $x_{Cu}(\beta) \approx 0{,}96$ sur le diagramme de phase. On a donc : $\gamma^{\circ}_{Cu} = 0{,}96/0{,}1 = 9{,}6$. On peut effectuer le même raisonnement pour Ag. On obtient alors :

$$\gamma^{\circ}_{Ag} = \frac{x^{sat}_{Ag}(\alpha)}{x^{sat}_{Ag}(\beta)}$$

La limite de solubilité du cuivre dans l'argent étant observée pour $x_{Cu} \approx 0{,}10$ (c'est-à-dire $x_{Ag} = 0{,}90$) et celle de l'argent dans le cuivre pour $x_{Cu} = 0{,}96$ ($x_{Ag} = 0{,}04$), on obtient $\gamma^{\circ}_{Ag} = 0{,}90/0{,}04 = 22{,}5$. On peut tracer le diagramme d'activité correspondant à cette température :



2°) La variation d'enthalpie libre standard pour la réaction considérée :

2 Cu (solution solide) + Ag_2S (sp) →
2 Ag (solution solide) + Cu_2S (sp)

est la même que celle de la réaction :

$$2\ Cu\ (sp) + Ag_2S\ (sp) \rightarrow 2\ Ag\ (sp) + Cu_2S(sp)\ \Delta G^{\circ}(III)$$

puisque l'état standard choisi pour le cuivre est le cuivre solide pur (bien que suivant la loi de Henry). Dans ce cas, l'expression de la constante de la loi d'action des masses est :

$$K = \frac{a^2_{Ag}}{a^2_{Cu}}$$

L'activité de l'argent est $a_{Ag} = x_{Ag}$ et celle du cuivre est $a_{Cu} = \gamma^{\circ}_{Cu} x_{Cu}$. On a alors :

$$\Delta G^{\circ}(III) = \Delta G^{\circ}(I) - \Delta G^{\circ}(II) = -55\,010 - 26\ T \log_{10}\ T + 85{,}8\ T.$$

Pour $T = 700$ K, on obtient $\Delta G^{\circ}(III) = -46\,730$ J mol^{-1}. D'où Ln $K = 8{,}03$ et $K = 3\,070$.

Étant donné que la solubilité du cuivre dans l'argent est devenue très faible à cette température, il vient :

$$\frac{a_{Ag}}{a_{Cu}} = \sqrt{K} \approx \frac{x_{Ag}(\to 1)}{\gamma^{\circ}_{Cu} x^R_{Cu}} \approx \frac{1}{\gamma^{\circ}_{Cu} x^R_{Cu}} = 55{,}4$$

En raisonnant comme précédemment, on trouve $\gamma^{\circ}_{Cu} = 100$, d'où x^R_{Cu}(saturation) $= 1{,}8.10^{-4}$. La solubilité maximum du cuivre dans l'argent a diminué de 10^{-2} à $1{,}8.10^{-4}$.

3°) La dissolution d'une impureté (soluté) dans un élément à l'état liquide abaisse le point de cristallisation (ou de fusion) de cet élément. C'est le principe de la cryoscopie. L'abaissement du point de fusion dépend de la teneur en impureté et le schéma de principe peut être représenté comme suit :

Un liquide L constitué d'argent presque pur et contenant du cuivre en solution très diluée est refroidi. À la température T_f, il se dépose un cristal d'argent solide pur et l'équilibre considéré est :

$$\text{Ag (solide pur)} = \text{Ag (solution liquide)}$$

avec les grandeurs liées : $\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_f$ (enthalpie de fusion) et $K = a^R_{Ag}$.

La relation de Vant' Hoff s'exprime sous la forme :

$$\frac{d\ \text{Ln}\ K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_f}{RT^2}$$

ou

$$d\text{Ln}a_{Ag} = \frac{\Delta H^{\circ}_f}{RT^2} dT$$

En intégrant entre T_f et T°_f il vient :

$$\text{Ln}a^R_{Ag} = \frac{\Delta H^{\circ}_f}{R}\left(\frac{1}{T^{\circ}_f} - \frac{1}{T_f}\right)$$

car, pour l'argent solide pur, $a_{Ag} = 1$. Le terme entre parenthèses peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{T_f - T_f^\circ}{T_f T_f^\circ}\right) \approx \left(\frac{T_f - T_f^\circ}{(T_f^\circ)^2}\right) = \left(\frac{\Delta T_f}{(T_f^\circ)^2}\right)$$

Dans ce domaine, $a_{Ag} \approx x_{Ag}$; on obtient alors :

$$\Delta T_f = -\frac{R(T_f^\circ)^2}{\Delta H_f^\circ} \mathrm{Ln} x_{Ag}^{liq}$$

D'autre part, Ln $x_{Ag} =$ Ln $(1 - x_{Cu})$ et $x_{Cu} \ll x_{Ag}$; en utilisant l'approximation Ln $(1 + h) \equiv h$, on a Ln $(1 - x_{Cu}) \equiv -x_{Cu}$. Il vient enfin :

$$\Delta T_f \approx x_{Cu} \frac{R(T_f^\circ)^2}{\Delta H_f^\circ}$$
$$= 10^{-2} \times \frac{8{,}31 \times (961 + 273)^2}{11\,244} = 11{,}3 \text{ K}$$

La température de fusion ainsi mesurée est entachée d'une erreur de 11 degrés, ce qui est énorme. D'où l'importance de purifier à l'extrême un élément ou un composé dont on veut mesurer la température de fusion.

Que se passe-t-il si, au lieu d'avoir un dépôt de solide pur, il apparaît une solution solide ? L'équilibre à considérer est alors :

$$\text{Ag (solution solide} \equiv \text{sol)} = \text{Ag (solution liquide} \equiv \text{liq)}$$

L'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K = \frac{a_{Ag}^{liq}}{a_{Ag}^{sol}} = \frac{x_{Ag}^{liq}}{x_{Ag}^{sol}}$$

L'abaissement du point de fusion est alors $\Delta T'_f$ et les expressions précédentes deviennent :

$$\mathrm{Ln}\frac{x_{Ag}^{liq}}{x_{Ag}^{sol}} = \frac{\Delta H_f^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_f^\circ} - \frac{1}{T'_f}\right) \approx -\frac{\Delta H_f^\circ \Delta T'_f}{R(T_f^\circ)^2}$$

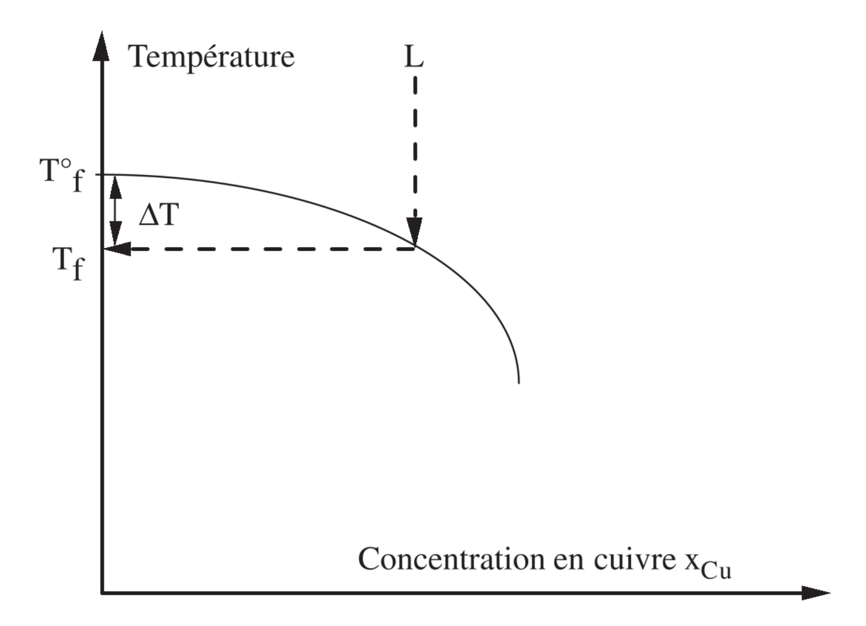
et

$$\Delta T'_f = -\frac{R(T_f^\circ)^2}{\Delta H_f^\circ} \mathrm{Ln}\frac{x_{Ag}^{liq}}{x_{Ag}^{sol}}$$

Si on compare ΔT_f et $\Delta T'_f$, on a :

$$\Delta T'_f - \Delta T_f = -\frac{R(T_f^\circ)^2}{\Delta H_f^\circ} \times (-\mathrm{Ln}\ x_{Ag}^{sol}) < 0$$

L'existence d'une solution solide diminue l'écart de température mesuré. On peut interpréter ce résultat sur un diagramme de phases en remarquant que, pour un même liquide L, la courbe du liquidus est déplacée vers le cuivre (liquide moins riche en cuivre) puisqu'il s'en dépose avec l'argent solide.



4°) **a)** L'oxyde cuivrique CuO, placé dans un récipient vide, se décompose en oxyde cuivreux Cu_2O, qui lui-même peut se décomposer en cuivre et oxygène si la pression d'équilibre Cu_2O-CuO n'est pas atteinte. Les équilibres et réactions conjointes sont les suivants :

(1) 2 Cu (solide pur) + 1/2 O_2 (gaz) =

Cu_2O (solide pur) $\qquad K(1) = 1/\sqrt{P_{O_2}}(1)$

avec

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_T(1) &= -163\,000 - T(93{,}6 - 205/2 - 2 \times 33{,}4)\\ &= -163\,000 + 75{,}7\ T\\ &= -RT\ \mathrm{Ln}\ K(1) = 1/2\ RT\ \mathrm{Ln}\ P_{O_2}(1)\end{aligned}$$

d'où, à 1 100 K,

$$\Delta G^\circ_T(1) = -79\,730\ \mathrm{J.mol^{-1}} \quad \text{et} \quad P_{O_2}(1) = 2{,}77.10^{-8}\ \mathrm{atm}$$

(2) Cu (solide pur) + 1/2 O_2 (gaz) =

CuO (solide pur) $\qquad K(2) = 1/\sqrt{P_{O_2}}(2)$

avec

$$\Delta G^\circ_T(2) = -154\,660 - T(42{,}6 - 205/2 - 33{,}4)$$
$$= -154\,660 + 93{,}3\ T$$
$$= -RT\ Ln\ K(2) = 1/2\ RT\ Ln\ P_{O_2}(2)$$

d'où, à 1 100 K :

$$\Delta G^\circ_T(2) = -52\,030\ J.mol^{-1}\quad et\quad P_{O_2}(2) = 1{,}14.10^{-5}\ atm$$

(3) Cu_2O (solide pur) + 1/2 O_2 (gaz) =
2 CuO (solide pur) $\qquad K(3) = 1/\sqrt{P_{O_2}}(3)$

avec

$$\Delta G^\circ_T(3) = -154\,660 \times 2 + 163\,000 - T(42{,}6 \times 2 - 93{,}6 - 205/2)$$
$$= -146\,320 + 110{,}9\ T$$
$$= -RT\ Ln\ K(3) = 1/2\ RT\ Ln\ P_{O_2}(3)$$

d'où, à 1 100 K :

$$\Delta G^\circ_T(3) = -24\,330\ J.mol^{-1}\quad et\quad P_{O_2}(3) = 7.10^{-2}\ atm$$

Si, dans un récipient vidé d'air et porté à 1 100 K, on place suffisamment d'oxyde cuivrique pour que sa dissociation donne de l'oxyde cuivreux en équilibre avec CuO, il s'établit l'équilibre (3) et la pression d'oxygène est 7.10^{-2} atm en présence de ces deux oxydes.

b) Les conditions d'oxydation de l'argent sont estimées à partir de la réaction :

(4) 2 Ag (solide pur) + 1/2 O_2 (gaz) =
Ag_2O (solide pur) $\qquad K(4) = 1/\sqrt{P_{O_2}}(4)$

avec

$$\Delta G^\circ_T(4) = -30\,500 - T(125 - 2 \times 42{,}6 - 205/2)$$
$$= -30\,500 + 62{,}7\ T$$
$$= -RT\ Ln\ K(4) = 1/2\ RT\ Ln\ P_{O_2}(4)$$

d'où, à 1 100 K :

$$\Delta G^\circ_T(4) = +38\,470\ J.mol^{-1}\quad et\quad P_{O_2}(1) = 4\,450\ atm.$$

La réaction (4) évolue dans le sens :

$$Ag_2O \text{ (solide pur)} \rightarrow 2Ag \text{ (solide pur)} + 1/2\ O_2 \text{ (gaz)}$$

car la variation d'enthalpie libre :

$\Delta G_T(4) = \Delta G^\circ_T(1) + RT \text{ Ln } B$

(Chimie des solides, éq 5.13, p. 205)

s'écrit :

$$\Delta G_T(4) = \Delta G^\circ_T(4) + RT \text{ Ln } B$$

Le terme B représente la pression extérieure imposée par le système $Cu_2O - CuO$ (solides purs).

$$\Delta G_T(4) = 1/2\ RT \text{ Ln } P_{O_2}(4) - 1/2\ RT \text{ Ln } 7.10^{-2}$$

$$\Delta G_T(4) = 1/2\ RT \text{ Ln } 4\,450 - 1/2\ RT \text{ Ln } 7.10^{-2} > 0$$

La réaction (4) évolue donc dans le sens de la droite vers la gauche avec décomposition de l'oxyde.

c) La présence d'argent peut permettre d'extraire du cuivre de ses oxydes, étant donnée l'existence de la solution solide α. On doit alors considérer l'équilibre :

$$Cu \text{ (solution solide } \alpha) + CuO \text{ (solide pur)} = Cu_2O \text{ (solide pur)}$$

Mais la présence simultanée du cuivre et de ses deux oxydes doit prendre en compte les équilibres concernant ces trois phases, par exemple les équilibres (2) et (3). En particulier, dans le cas de l'équilibre (2), l'expression de la constante K(2), qui était $1/\sqrt{P_{O_2}}(2)$ avec $P_{O_2}(2) = 1{,}14.10^{-5}$ atm dans le cas du Cu solide pur, devient $1/a_{Cu}\sqrt{P'_{O_2}}(2)$, puisque la réaction considérée est :

$$Cu \text{ (en solution solide } \alpha) + 1/2\ O_2 \text{ (gaz)} = CuO \text{ (solide pur)}$$

P'_{O_2} ne peut être que la pression d'oxygène en équilibre avec les deux oxydes, c'est-à-dire $P_{O_2}(3) = 7.10^{-2}$ atm. Il vient donc :

$$K(2) = \frac{1}{[P_{O_2}(2)]^{1/2}} = \frac{1}{a_{Cu}[P_{O_2}(3)]^{1/2}}$$

d'où :

$$a_{Cu} = \frac{[P_{O_2}(2)]^{1/2}}{[P_{O_2}(3)]^{1/2}} = \left(\frac{1{,}14.10^{-5}}{7.10^{-2}}\right)^{1/2} = 0{,}0127$$

Nous avons vu, dans la question précédente que $a_{Cu} = \gamma^\circ x_{Cu}$ avec $\gamma^\circ = 9{,}6$. La fraction molaire du cuivre correspondant à cet équilibre est donc :

$$x_{Cu} = 0{,}0127/9{,}6 = 1{,}32.10^{-3}$$

Chapitre 6

Défauts ponctuels dans les solides stœchiométriques

- **Objectif** : Familiariser le lecteur avec la notion de défauts, ponctuels ou électroniques, dans les composés stœchiométriques.
- **Prérequis** :
  1. Défauts de Schottky et défauts de Frenkel
  2. Défauts électroniques

Exercice 6.1. Défauts dans un cristal métallique

Considérons un cristal élémentaire, c'est-à-dire constitué d'une seule espèce d'atomes A. Écrire les réactions de formation des lacunes et des interstitiels. On prendra en compte le fait qu'il y a α sites interstitiels par site normal du réseau.

Lacunes de A

Le seul cas concret d'un système constitué d'un seul élément est celui d'un cristal métallique. La formation des lacunes de A correspond à la libération de sites normaux et à l'augmentation du volume du cristal, puisque les atomes vont se placer à sa surface, libérant les sites qu'ils occupent, sans apparition de défauts électroniques. Le système étant constitué d'un seul élément, il est électriquement neutre :

$$\mathrm{A_A^{\times}}(\text{dans le cristal}) \rightarrow \mathrm{A_A^{\times}}\ (\text{à la surface du cristal}) + \mathrm{V_A^{\times}}$$

Ce qui peut s'écrire également :

$$0 = \mathrm{V_A}$$

puisqu'un atome de A, situé en surface ou au sein du cristal, se trouve sur un site normal du réseau.

La constante d'équilibre est, par conséquent, $\mathrm{K_V} = [\mathrm{V_A}]$.

Interstitiels de A

Le nombre de sites interstitiels va dépendre de la structure cristalline de l'élément (*Chimie des solides*, chapitre 2) :

- Dans la structure cubique simple, non compacte, il y a autant de sites interstitiels que de motifs ($z = 1$).
- Dans les structures compactes, le nombre de motifs est $z = 4$ pour la structure CFC et $z = 2$ pour la structure HC. Dans les deux cas, le nombre de sites octaédriques est $[\mathrm{O}] = z$ et le nombre de sites tétraédriques est $[\mathrm{T}] = 2\,z$.

Ces défauts sont formés lors du déplacement d'un atome A d'un site normal vers un site interstitiel normalement vide. Si α est le nombre de sites interstitiels par site normal du réseau, nombre qui dépend de la structure cristalline, il vient :

$$\mathrm{A_A} + \alpha \mathrm{V_i} = \mathrm{A_i} + \mathrm{V_A}$$

La constante d'équilibre est, par conséquent :

$$\mathrm{K_F} = \frac{[\mathrm{A_i}]\,[\mathrm{V_A}]}{[\mathrm{A_A}]\,[\mathrm{V_i}]^{\alpha}}$$

Or :

$$[A_A] \approx [V_i] \approx 1$$

On a donc :

$$K_F \approx [A_i]\,[V_A]$$

La constante d'équilibre est reliée à l'enthalpie libre standard de la réaction :

$$\Delta G^\circ = -RT \text{ Ln } K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

d'où :

$$K = [\exp(\Delta S^\circ/R)]\exp(\Delta H^\circ/RT)$$

Le terme entropique ΔS° est le plus difficile à connaître. Dans le cas d'un métal cubique, l'entropie standard de formation des lacunes intrinsèques a été estimée à une valeur comprise entre 3,6 et 5,2 cal.mol^{-1}.K^{-1}, et l'enthalpie standard de formation estimée à 23 kcal.mol^{-1}. À 1 000 K, la constante K_V pour le cuivre, par exemple, en prenant ΔS° = 3,8 cal.mol^{-1}.K^{-1}, a pour valeur $6\,10^{-5}$, ce qui représente aussi la concentration des lacunes.

Dans le cas de la création d'interstitiels, l'enthalpie de formation est plus élevée (63 kcal.mol^{-1}). Si l'on reprend l'exemple du cuivre, en prenant ΔS° = 1,6 cal.mol^{-1}.K^{-1}, on trouve une concentration en interstitiels de cuivre qui est 10^{-9} fois celle des lacunes, avec $K_F = 2.10^{-19}$.

Il est intéressant de comparer les valeurs obtenues pour un métal comme le cuivre et un élément covalent comme le silicium. L'énergie de formation des lacunes dans ce dernier est de l'ordre de 49 kcal.mol^{-1}. En prenant ΔS° = 4,4 cal.mol^{-1}.K^{-1}, on trouve $K_V = 4.10^{-11}$. Par contre, la structure diamant du silicium montre une énergie de formation des interstitiels identique à celle des sites normaux, si bien que la concentration des interstitiels est plus élevée que celle des lacunes.

Exercice 6.2. Défauts de Schottky et défauts de Frenkel dans la zircone ZrO_2

Écrire les équations de formation des défauts de Schottky et de Frenkel dans ZrO_2 et Al_2O_3. Écrire les conditions d'électroneutralité et en déduire les constantes d'équilibre correspondantes.

Dioxyde de zirconium ZrO_2 (zircone)

Le modèle ionique conduit à l'hypothèse d'ions Zr^{4+} et O^{2-}.

a) La règle de conservation des sites (un site cationique pour deux sites anioniques) conduit à la réaction de formation des défauts de Schottky :

$$0 = V_{Zr}^{4'} + 2V_{O}^{2\bullet}$$

La condition d'électroneutralité est :

$$2\left[V_{Zr}^{4'}\right] = \left[V_{O}^{2\bullet}\right]$$

avec la constante d'équilibre :

$$K_S = \left[V_{Zr}^{4'}\right]\left[V_{O}^{2\bullet}\right]^2$$

b) Pour les défauts de Frenkel (dans le cas du zirconium), il vient :

$$Zr_{Zr}^{\times} + V_i^{\times}\,(\text{site T ou O}) = V_{Zr}^{4'} + Zr_i^{4\bullet}$$

d'où :

$$[V_{Zr}^{4'}] = [Zr_i^{4\circ}]$$

On ne considère pas de défauts de Frenkel anioniques car l'anion est trop gros par rapport aux cations (exception : les dioxydes d'uranium ou de thorium). On remarquera que la charge effective du cation interstitiel est identique à sa charge formelle.

La constante de cet équilibre a pour expression :

$$K_F = \frac{\left[V_{Zr}^{4'}\right]\left[Zr_i^{4\bullet}\right]}{\left[Zr_{Zr}^{\times}\right]\left[V_i^{\times}\right]} \approx \left[V_{Zr}^{4'}\right]\left[Zr_i^{4\bullet}\right]$$

car les activités des entités majoritaires Zr_{Zr} et V_i sont proches de l'unité (loi de Raoult) et assimilables à leur fraction molaire ou à leur fraction de sites (≈ 1). Considérons les unités de construction de Schottky « cation interstitiel-lacune cationique » (*Chimie des solides*, p. 277) ; les interstitiels cationiques forment un « soluté » dans le solvant « sites interstitiels », tandis que les

lacunes cationiques constituent le « soluté » dans le « solvant » constitué par les sites cationiques normaux.

Oxyde d'aluminium Al_2O_3 (alumine)

Il y a deux sites cationiques pour trois sites anioniques. Les cations sont des ions Al $^{3+}$.

a) L'équilibre de formation des défauts de Schottky s'écrit :

$$0 = 2\ \mathrm{V}_{\mathrm{Al}}^{3'} + 3\ \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{2\bullet}$$

La condition d'électroneutralité est :

$$3\left[\mathrm{V}_{\mathrm{Al}}^{3'}\right] = 2\left[\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{2\bullet}\right]$$

La constante de Schottky est donc :

$$\mathrm{K_s} = \left[\mathrm{V}_{\mathrm{Al}}^{3'}\right]^2 . \left[\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{2\bullet}\right]^3$$

b) La réaction de formation des défauts de Frenkel (dans le cas des atomes d'aluminium) est :

$$\mathrm{Al}_{\mathrm{Al}}^{\times} + \mathrm{V}_{\mathrm{i}}^{\times}\,(\text{site T ou O}) = \mathrm{V}_{\mathrm{Al}}^{3'} + \mathrm{Al}_{\mathrm{i}}^{3\bullet}$$

avec

$$\left[\mathrm{V}_{\mathrm{Al}}^{3'}\right] = \left[\mathrm{Al}_{\mathrm{i}}^{3\bullet}\right]$$

d'où la constante d'équilibre liée au couple de transformations précédent :

$$\mathrm{K_F} = \frac{\left[\mathrm{V}_{\mathrm{Al}}^{3'}\right]\left[\mathrm{Al}_{\mathrm{i}}^{3\bullet}\right]}{\left[\mathrm{Al}_{\mathrm{Zr}}^{\times}\right]\left[\mathrm{V}_{\mathrm{i}}^{\times}\right]} \approx \left[\mathrm{V}_{\mathrm{Al}}^{3'}\right]\left[\mathrm{Al}_{\mathrm{i}}^{3\bullet}\right]$$

On ne considèrera pas la formation d'interstitiels anioniques, trop volumineux.

Exercice 6.3. Concentration des lacunes intrinsèques dans la zirone ZrO_2

L'enthalpie de formation des lacunes intrinsèques dans le dioxyde de zirconium est estimée à 2,7 eV. Calculer la constante de Schottky K_S pour l'équilibre relatif à ces défauts à 1 000 K, 1 200 K et 1 400 K, en négligeant le terme entropique. En déduire la concentration en lacunes à ces températures.

Donnée : volume molaire de ZrO_2 = 22,4 $cm^3.mol^{-1}$.

Par définition, l'enthalpie de formation des défauts de Schottky est l'enthalpie standard de la réaction formelle :

$$0 \rightarrow 2V_O^{\bullet\bullet} + V_{Zr}^{4'}$$

La constante d'équilibre peut s'exprimer en fonction des fractions de sites définies ainsi :

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{n_{V_O}}{n_{V_O} + N_O} \quad \text{et} \quad \left[V_{Zr}^{4'}\right] = \frac{n_{V_{Zr}}}{n_{V_{Zr}} + N_{Zr}}$$

où n_{V_O} est le nombre de lacunes d'oxygène réparties sur les N_O sites anioniques et $n_{V_{Zr}}$ est le nombre de lacunes de zirconium réparties sur les N_{Zr} sites cationiques. On a respectivement $N_{Zr} = 1/2\ N_O$ avec $n_{VO} \ll N_O$, et $n_{VZr} = 1/2\ n_{VO}$.

En posant $N_O = N$ et $n_{V_O} = n$, il vient :

$$K_S = \left(\frac{n_{V_O}}{n_{V_O} + N_O}\right)^2 \left(\frac{n_{V_{Zr}}}{n_{V_{Zr}} + N_{Zr}}\right) \approx \left(\frac{n^2}{N^2}\right)\left(\frac{n/2}{N/2}\right) = \left(\frac{n}{N}\right)^3$$

En négligeant le terme entropique de la constante et en supposant que l'enthalpie est indépendante de la température, on obtient :

$$K_S = \exp\left(-\frac{\Delta H(J.mol^{-1})}{R(J.mol^{-1}.K^{-1}) \times T(K)}\right) = \exp\left[-\frac{2{,}7(eV) \times 1{,}602.10^{-19}(C)}{1{,}38.10^{-23}(J.K^{-1}) \times T(K)}\right]$$

À 1 000 K, nous avons :

$$K_S = \exp -31{,}304 = 2{,}54.10^{-14} = (n/N)^3 \quad \text{d'où} \quad n/N = 2{,}93.10^{-5}$$

Dans une mole, on a $N = 6{,}02.10^{23}$, d'où $n = 6{,}02.10^{23} \times 2{,}93.10^{-5} = 1{,}76.10^{19}$.

Le volume molaire du dioxyde de zirconium étant $v = 22{,}4\ cm^3.mol^{-1}$, on obtient :

$$n = n_{V_O} = 1{,}76.10^{19}/22{,}4 = 7{,}84.10^{17}\ cm^{-3} \quad \text{et} \quad n_{VZr} = 3{,}94.10^{17}\ cm^{-3}$$

Il vient alors :

T(K)	K_S = exp –[ ]	n/N	n (mole^{-1})	n_{V_O} (cm^{-3})	$n_{V_{Zr}}$ (cm^{-3})
1 000	exp(−31,304)	$2{,}93.10^{-5}$	$1{,}76.10^{19}$	$7{,}84.10^{17}$	$3{,}94.10^{17}$
1 200	exp(−26,08)	$1{,}67.10^{-4}$	1.10^{20}	$4{,}50.10^{18}$	$2{,}25.10^{18}$
1 400	exp(−22,36)	$5{,}79.10^{-4}$	$3{,}48.10^{20}$	$1{,}55.10^{19}$	$7{,}78.10^{18}$

Exercice 6.4. Défauts électroniques dans la zircone

L'énergie de gap E_g du dioxyde de zirconium est égale à 5,6 eV. La densité d'états effective pour ZrO_2 a pour expression N_C (cm^{-3}) $\approx N_V = 4{,}8.10^{21}\, T^{3/2}$, avec T en Kelvins.

1°) Donner l'expression des concentrations des électrons et des trous (en cm^{-3}) en fonction de la température. En déduire la valeur de la constante d'ionisation intrinsèque K_i à 1 000, 1 200 et 1 400 K.

2°) La conductivité électronique σ_e due à un porteur de charge, électron ou trou, a pour expression :

$$\sigma_e\ (\Omega^{-1}.cm^{-1}) = [\text{concentration des porteurs}] \times [\text{mobilité des porteurs}] \times [\text{charge des porteurs}]$$

La mobilité des porteurs u_e s'exprime en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Elle caractérise la vitesse d'une particule chargée sous l'action d'un champ électrique unité. Dans le cas de la zircone, les mobilités des électrons u_e et des trous u_h sont thermiquement activées et ont pour expression :

$$u_e = \frac{6\,115}{T(K)} \exp\left[-\frac{0{,}55(eV)}{kT}\right] \quad u_h = \frac{1{,}9.10^5}{T(K)} \exp\left[-\frac{1{,}4(eV)}{kT}\right]$$

Calculer la conductivité électronique totale à 1 000, 1 200 et 1 400 K.

3°) La conductivité ionique est due à la présence des défauts atomiques intrinsèques. Si l'on admet que ce sont les lacunes d'oxygène qui sont les plus mobiles et qui sont le principal agent de la conductivité ionique, calculer cette conductivité à 1 000, 1 200 et 1 400 K sachant que la mobilité des lacunes, en réalité des ions oxygène (*Chimie des solides*, chapitre 13) a pour expression :

$$u_{O^{2-}} = 0{,}42 \exp\left[-\frac{0{,}99(eV)}{kT}\right]$$

En déduire si, à la stœchiométrie, la zircone pure est un conducteur majoritairement ionique ou électronique.

La valeur élevée de l'énergie de gap indique que le dioxyde zirconium est un isolant électronique à température ambiante et aux températures moyennes. Cela signifie aussi que les lacunes intrinsèques sont en concentrations plus élevées que les défauts électroniques et que le matériau peut être utilisé comme conducteur ionique dans les piles à électrolyte solide à base d'oxydes. Néanmoins, à température élevée, la conduction électronique apparaît et le matériau devient un conducteur mixte (*Chimie des solides*, chapitre 13).

1°) La faible concentration électronique permet d'appliquer la formule donnant la concentration en porteurs dans un système non dégénéré :

$$n = p = N_C \exp -[Eg/2\ kT]$$

où la concentration n des électrons est égale à celle des trous p ; E_g est l'énergie de gap et N_C est la densité d'états effective. La constante d'ionisation intrinsèque est alors $K_i = n.p$. L'expression des concentrations est, dans ce cas :

$$n = p = 4{,}8.10^{21} T^{3/2} \exp - \left[\frac{5{,}6 \times 1{,}6.10^{-19}}{2 \times 1{,}36.10^{-23} \times T}\right]$$

Les valeurs de n et de K_i calculées à 1 000, 1 200 et 1 400 K sont :

Températures (K)	$n = p$ (cm^{-3})	K_i (cm^{-6})
1 000	$3{,}82.10^{13}$	$1{,}459.10^{27}$
1 200	$1{,}22.10^{16}$	$1{,}488.10^{32}$
1 400	$7{,}99.10^{17}$	$6{,}38.10^{35}$

On constate, d'après les résultats de l'exercice 6.3, que les porteurs électroniques sont en concentration bien plus faible que les lacunes d'oxygène. Est-ce suffisant pour affirmer que la zircone est un bon conducteur ionique ?

2°) La conductivité électronique σ_{el} est la somme de la conductivité due aux électrons, σ_e, et de celle due aux trous, σ_h. Chaque conductivité est le produit de la charge q des porteurs par leur concentration [ ] et par leur mobilité u ($\sigma = q \times [\ ] \times u$). Pour les deux types de porteurs, on pose $[\ ] = n = p$, d'où :

$$\sigma_{el}(\Omega^{-1}.cm^{-1}) = 1{,}6.10^{-19} C \times n(cm^{-3}) \times u_e(cm^2.V^{-1}.s^{-1}) + 1{,}6.10^{-19}\ C \times p(cm^{-3}) \times u_h(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$$

À partir des relations donnant l'expression des mobilités, il vient :

T (K)	u_e	u_h	σ_{el}	$\log \sigma_{el}$
1 000	0,0104	$1{,}69.10^{-5}$	$6{,}36.10^{-8}$	−7,19
1 200	0,025	$2{,}11.10^{-4}$	$4{,}92.10^{-5}$	−4,30
1 400	0,0458	$1{,}25.10^{-3}$	$6{,}01.10^{-3}$	−2,22

On voit que la conductivité électronique augmente rapidement avec la température.

3°) La conductivité ionique σ_{ion} peut être estimée à partir de la concentration en lacunes d'oxygène déterminée dans l'exercice 6.3. Les ions ne peuvent circuler qu'en « sautant » sur des sites lacunaires. La concentration des ions « efficaces » est donc égale à la concentration des lacunes n_{V_O}. La conductivité due à ces ions a pour expression :

$$\sigma_{ion}(\Omega^{-1}.cm^{-1}) = (1{,}6.10^{-19}C \times 2) \times n_{V_O}(cm^{-3}) \times u_{ion}(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$$

Le facteur 2 rappelle que l'ion oxygène est chargé deux fois. La mobilité des ions est donnée par l'expression :

$$u_{O^{2-}} = 0{,}42 \exp\left[-\frac{0{,}99(eV)}{kT}\right] = 0{,}42 \exp\left[-\frac{0{,}99 \times 1{,}6.10^{-19}}{1{,}36.10^{-23} \times T}\right]$$

soit :

$$u_{O^{2-}} = 0{,}42 \exp\left[-\frac{11\,647}{kT}\right]$$

On obtient alors les valeurs suivantes :

T (K)	u_{ion}	σ_{ion}	$\log \sigma_{ion}$
1 000	$5{,}6.10^{-6}$	$1{,}46.10^{-6}$	−5,85
1 200	$2{,}8.10^{-5}$	$4{,}03.10^{-5}$	−4,39
1 400	$2{,}43.10^{-4}$	$1{,}20.10^{-3}$	−2,92

On voit que la conductivité ionique augmente, elle aussi, avec la température. À 1 000 K, elle est plus grande que la conductivité électronique, tandis qu'à 1 400 K, c'est l'inverse. Dans tous les cas, la zircone est un conducteur mixte par porteurs électroniques et par ions.

Chapitre 7

Défauts ponctuels dans les solides non stœchiométriques

- **Objectif** : Familiariser le lecteur avec la notion de non stœchiométrie, en termes de défauts ponctuels.
- **Prérequis** :
  1. Non stœchiométrie
  2. Règles pour écrire les réactions de défauts
  3. Charge effective

Exercice 7.1. Non stœchiométrie du spinelle $MgAl_2O_4$

MgO et Al_2O_3 donnent un composé défini, le spinelle $MgAl_2O_4$, qui est non stœchiométrique et qui présente un excès d'Al_2O_3 correspondant à une substitution de Mg par Al. Quels sont les défauts susceptibles d'expliquer ce comportement ? Donner la formule du composé obtenu.

Le composé stœchiométrique de référence est le minéral naturel $MgAl_2O_4$, appelé spinelle. Sa structure, de formule générale AB_2O_4, est composée de 8 mailles CFC. Il y a donc 32 atomes d'oxygène qui forment le sous-réseau anionique, induisant 32 sites (O) et 64 sites (T). Les sites cationiques occupés sont 16 sites (O) occupés par Al et 8 sites (T) occupés par Mg. Le rayon ionique de Mg est 72 pm tandis que celui de Al est 54 pm. Par rapport au rayon ionique de l'oxygène (140 pm), on devrait avoir ρ (Al/O) = 0,385 < 0,414, d'où une occupation des sites (T) et ρ (Mg/O) = 0,544 > 0,414, d'où une occupation des sites (O) ; or, on observe l'inverse. On pense que c'est la répulsion coulombienne de l'aluminium trivalent plus élevée que celle du magnésium divalent qui impose cet état de fait.

Si on introduit un excès d'alumine Al_2O_3, le système devient déficitaire en magnésium et l'aluminium peut se placer sur des sites dont seulement un huitième est occupé, ce qui peut s'écrire, en respectant la règle de conservation des sites :

$$Al_2\ O_3 \xrightarrow{3\ MgO} \left[2\ Al^{3+}_{Mg} + V_{Mg}\right]_{sites\ T} + 3\ O^{2-}$$

ou, suivant la notation de Kröger :

$$Al_2\ O_3 \xrightarrow{3\ MgO} \left[2\ Al^{\bullet}_{Mg} + V''_{Mg}\right]_{sites\ T} + 3\ O^{\times}_{O}$$

Les lacunes de magnésium et l'aluminium sur les sites magnésium constituent les défauts de structure de ce composé. Sa synthèse peut s'écrire :

$$(1-3x)\ MgO + (1+x)\ Al_2O_3 \rightarrow Mg_{1-3x}Al_{2x}(V_{Mg})_xO + Al_2O_3$$

d'où la formule $Mg_{1-3x}\ Al_{2+2x}O_4$.

Remarque : une non-stœchiométrie par rapport à la structure idéale se retrouve dans d'autres composés avec double substitution :

– dans l'olivine $SiMg_2O_4$ avec $GeFe_2O_4$, on obtient $(Mg_{2-x}Fe_x)(Si_{1-y}Ge_y)O_4$;

– dans Si_3N_4, il y a des tétraèdres SiN_4, comme dans la silice composée de tétraèdres SiO_4. Dans ces conditions, on observe avec l'alumine une double substitution du silicium par l'aluminium et de l'azote par l'oxygène, conduisant au matériau appelé SiAlON de formule générale $(Si_{3-x}Al_x)(N_{4-x}O_x)$.

Exercice 7.2. Défauts dans les oxydes déficitaires en oxygène

Écrire les défauts de sous-stœchiométrie en oxygène des oxydes TiO_2, V_2O_5 et WO_3. Préciser, dans chaque cas, la condition d'électroneutralité. Que deviennent les charges formelles des cations dans chacun de ces oxydes ?

Dans les trois oxydes, la sous-stœchiométrie en oxygène peut s'interpréter, soit par la formation de lacunes d'oxygène doublement ionisées (*Chimie des solides*, p. 299), soit par la formation de cations interstitiels (p. 300).

– Lacunes d'oxygène : le processus est le même pour tous les oxydes :

$$O_O^{\times} = V_O^{2\bullet} + 1/2O_2(\uparrow) + 2e^-$$

La règle de conservation des sites n'est pas prise en considération car il n'y a pas disparition de site. Les électrons ainsi libérés vont aller se localiser sur les cations dont la charge formelle, initialement n+, devient (n − 1)+, un cation ne captant qu'un électron et le passage de n+ à (n − 2)+ étant peu réaliste. En termes d'électrons délocalisés, on peut dire aussi que ces électrons vont se placer dans la bande de conduction cationique, initialement vide à la stœchiométrie.

– Cations interstitiels : le processus dépend du degré d'ionisation du cation ; la destruction simultanée des sites cationiques et anioniques implique, dans ce cas, l'application de la règle de conservation des sites.

- Cas de TiO_2 : il y a deux sites anioniques pour un site cationique, d'où la réaction :

$$Ti_{Ti}^{\times} + 2\ O_O^{\times} \rightarrow O_2(\uparrow) + Ti_i^{4\bullet} + 4\ e^-$$

La condition d'électroneutralité est :

$$\left[e^-\right] = 4\left[Ti_i^{4\bullet}\right]$$

On remarque que la charge formelle (4+) du titane est identique à sa charge effective. Là aussi, les électrons libérés peuvent se localiser soit sur les cations normaux, soit sur les cations interstitiels, auquel cas la formation de ces défauts est représentée par une autre équation :

$$2\ O_O^{\times} + Ti_{Ti}^{\times} \rightarrow O_2(\uparrow) + Ti_i^{3\bullet} + 3\ e^-$$

Les 3 électrons « libres » vont se localiser sur les cations normaux. La condition d'électroneutralité devient alors :

$$3\ \left[Ti_i^{3\bullet}\right] = \left[e^-\right]$$

- Cas de V_2O_5 : la formation de vanadium interstitiel doit concorder avec la disparition de 5 sites « oxygène » pour 2 sites « vanadium ». Il vient donc :

$$5\ O_O^{\times} + 2V_V^{\times} \rightarrow 5/2\ O_2(\uparrow) + 2\ V_i^{5\bullet} + 10\ e^-$$

La condition d'électroneutralité est alors :

$$5\ \left[V_i^{5\bullet}\right] = \left[e^-\right]$$

Là aussi, on remarque que la charge formelle (5+) du vanadium est identique à sa charge effective. Comme pour le titane, un électron peut se localiser sur le vanadium interstitiel.

- Cas de WO_3 : l'état d'oxydation maximum (charge formelle) du tungstène est 6+. La formation des cations interstitiels et la condition d'électroneutralité s'écrivent :

$$3\ O_O^{\times} + W_W^{\times} \rightarrow 3/2\ O_2(\uparrow) + W_i^{6\bullet} + 6\ e^-$$
$$6[W_i^{6\bullet}] = [e^-]$$

Là encore, un électron peut se localiser sur le tungstène interstitiel.

Remarque : la formation de cations interstitiels se produit pour des écarts à la stœchiométrie importants à haute température (T > 1 100 °C), mais faibles si T < 1 000 °C. Dans ces conditions, il y a prédisposition à la formation de plans de cisaillement cristallographiques traduisant la mise en ordre des défauts (*Chimie des solides*, p. 314-317).

Exercice 7.3. Non stœchiométrie et défauts dans le dioxyde de titane TiO_2

On veut étudier les écarts à la stœchiométrie et la nature des défauts ponctuels dans le dioxyde de titane TiO_2 à 1 100 °C. Pour cela, on place dans une nacelle d'alumine 2 g de TiO_2 que l'on porte dans l'air à 1 100 °C. Dans ces conditions, le dioxyde est stœchiométrique. Cette nacelle, suspendue au fléau d'une thermobalance, est placée dans un tube de quartz dans lequel on fait circuler un mélange oxydo-réducteur CO_2-CO, sous la pression atmosphérique. On observe alors des pertes de poids, correspondant à un départ d'oxygène, pour les rapports P_{CO2}/P_{CO} suivants :

perte de poids (grammes)	$4{,}80.10^{-5}$	$1{,}321.10^{-4}$	$2{,}24.10^{-4}$	$8{,}01.10^{-4}$
P_{CO_2}/P_{CO}	2 275	95,9	20,3	0,57

1°) En admettant que l'écart à la stœchiométrie x dans les oxydes TiO_{2-x} est dû à la formation de lacunes d'oxygène, écrire la dépendance de x avec la pression partielle d'oxygène P_{O_2}. Pour cela, on calcule P_{O_2} pour les différents mélanges oxydo-réducteurs. On donne la variation d'enthalpie libre standard pour la réaction :

$$2\ CO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2 \qquad \Delta G^\circ_{1\,373\ K} = -325\,956\ J.mol^{-1}$$

Tracer la courbe $\log_{10} x = f(\log_{10} P_{O_2})$. En déduire le degré d'ionisation des lacunes d'oxygène.

2°) Calculer la concentration en lacunes, exprimée en « nombre de lacunes par cm^3 », pour la première valeur du tableau.

Données :

masse molaire de TiO_2 = 79,9 $g.mol^{-1}$ et masse volumique = 4,26 $g.cm^{-3}$.

1°) La formation de lacunes d'oxygène se produit sans disparition de sites et la réaction de formation est valable quel que soit l'oxyde considéré. Au voisinage de la stœchiométrie, ce sont les lacunes doublement ionisées qui se forment :

$$O_O^\times \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2 \quad \text{avec} \quad K_I = [V_O^{\bullet\bullet}]\, n^2 P_{O_2}^{-1/2}$$

L'écart à la stœchiométrie est x = $[V_O^{\bullet\bullet}]$. La condition d'électroneutralité se réduit à :

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{n}{2}$$

d'où :

$$n = (2K_I)^{1/3}\left(p_{O_2}^{-1/6}\right) = 2\ x$$

et l'on a, à la fois, l'écart à la stœchiométrie x et la concentration en électrons $n \propto P_{O_2}^{-1/6}$.

Les mélanges gazeux oxydo-réducteurs CO/CO_2 sont préparés à partir de bouteilles de gaz du commerce, à l'aide de pompes doseuses ou de débitmètres massiques. Pour calculer les pressions partielles d'oxygène correspondantes, on utilise les données thermodynamiques des tables. On dispose de l'enthalpie libre standard de la réaction : $2\ CO + O_2 = 2\ CO_2$, à 1 373 K, soit $\Delta G^\circ_{1\,373} = -77\,980$ cal.mol^{-1} avec $\Delta G^\circ_{1\,373} = -RT\ \mathrm{Ln}\ K(1\,373)$.

La constante d'équilibre a pour expression :

$$K = \frac{P^2_{CO_2}}{P^2_{CO}.P_{O_2}}$$

De la valeur $\Delta G^\circ_{1\,373} = -77\,980$ cal.mol^{-1} $= -RT\ \mathrm{Ln}\ K$,

on déduit :

$$\mathrm{Ln}\ K = \frac{77\,980}{RT}$$

Il est plus commode, expérimentalement, d'utiliser les logarithmes décimaux :

$$\log_{10} K = \frac{77\,980}{2{,}303\ RT} = \frac{77\,980}{2{,}303 \times 1{,}987\ T}$$

À 1 100 °C (1 373 K), on obtient $\log_{10} K = 12{,}414$, d'où :

$$12{,}414 = 2\ \log_{10}\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right) - \log_{10} P_{O_2}$$

et

$$\log_{10} P_{O_2} = -12{,}414 + 2\ \log_{10}\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)$$

Connaissant les mélanges gazeux utilisés, on calcule, à partir de la relation ci-dessus, les valeurs des pressions d'oxygène correspondantes, reportées dans le tableau ci-après.

PCO_2/PCO	2 275	95,9	20,3	0,57
$\log_{10} P(O_2)$	−5,70	−8,45	−9,80	−12,90

Les écarts à la stœchiométrie x, obtenus à l'aide de ces mélanges gazeux, sont calculés à partir des pertes de masse observées par thermogravimétrie.

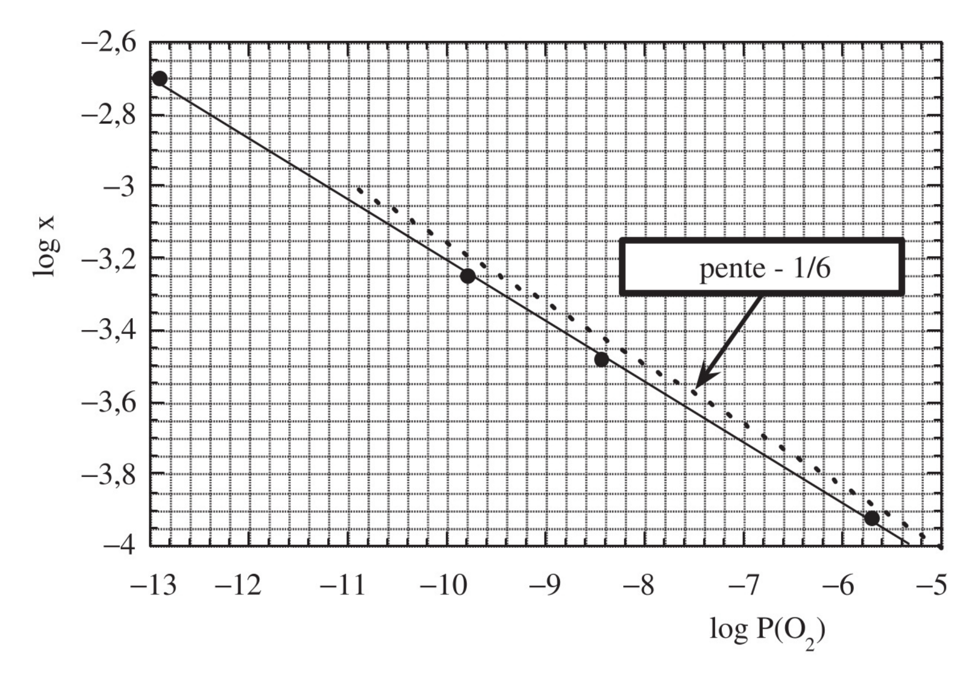
Posons $x = n_V/n_{Ti}$ où n_V est le nombre de lacunes, c'est-à-dire la quantité d'oxygène perdue, et n_{Ti} le nombre d'atomes de titane. n_{Ti} = 2 g/79,9 g.mol^{-1} = 0,025030 mole. On a donc :

$$x = \frac{\dfrac{\text{masse d'oxygène perdu}}{16}}{0{,}025030} = \frac{\Delta m}{16 \times 0{,}025030}$$

On obtient le tableau suivant :

Log_{10} P(O_2)	Δ m (g)	x	Log_{10} x
−5,70	$4{,}8.10^{-5}$	$1{,}2.10^{-4}$	−3,92
−8,45	$1{,}32.10^{-4}$	$3{,}3.10^{-4}$	−3,48
−9,80	$2{,}24.10^{-4}$	$5{,}6.10^{-4}$	−3,25
−12,90	$8{,}01.10^{-4}$	2.10^{-3}	−2,70

Traçons le graphe $\log_{10} x = f\ [\log_{10}\ P(O_2)]$.



On voit que la droite tracée a une pente voisine de −1/6, ce qui peut s'interpréter par la présence de lacunes d'oxygène doublement ionisées. En effet :

$$d\log\ x/d\log\ P(O_2) = -1/6$$

entraîne :

$$x \propto [P(O_2)]^{-1/6}.$$

2°) L'écart à la stœchiométrie x permet de calculer la concentration des lacunes anioniques. On a posé $x = n_V/n_{Ti}$, d'où $n_V = x.n_{Ti}$. Si, par exemple, $x = 1{,}2.10^{-4}$, dans une mole de dioxyde il y a $1{,}2.10^{-4} \times 6{,}02.10^{23} = 7{,}22.10^{19}$ lacunes par mole. D'autre part, la masse volumique du dioxyde est 4,26 g.cm^{-3}, d'où son volume molaire v :

$$v = 79{,}9 \text{ g.mol}^{-1}/4{,}6 \text{ g.cm}^{-3} = 18{,}75 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

La concentration en lacunes, pour cette composition, est donc :

$$7{,}22.10^{19}/18{,}75 = 3{,}85.10^{18} \text{ lacunes par cm}^3.$$

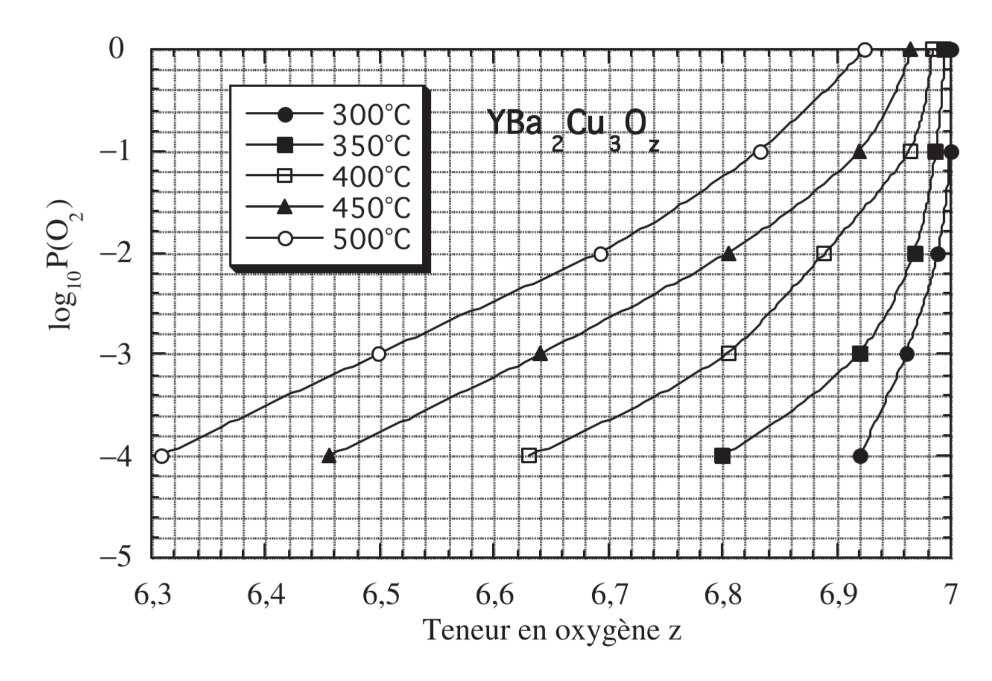
Exercice 7.4. Défauts dans l'oxyde supraconducteur $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

L'oxyde supraconducteur $YBa_2Cu_3O_7$ atteint son maximum d'oxygénation dans l'air à 300 °C. Quand on élève la température et que l'on diminue la pression d'oxygène, il devient déficitaire en oxygène $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Les résultats expérimentaux donnant la pression d'oxygène en fonction de la teneur en oxygène sont réunis dans le tableau suivant :

$\log_{10} P_{O_2}$	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
0	7,000	6,995	6,984	6,9655	6,924
−1	6,9995	6,9872	6,965	6,9207	6,8319
−2	6,989	6,9684	6,890	6,806	6,6938
−3	6,961	6,9202	6,8050	6,640	6,4983
−4	6,920	6,80	6,630	6,4560	6,3080

Proposer un modèle de défauts ponctuels pour interpréter ces résultats. Exprimer la constante d'équilibre pour les différentes équations de formation de ces défauts.

Les courbes isothermes reliant la composition à la pression partielle d'oxygène sont portées sur la figure suivante.



On voit que la courbure de ces isothermes caractérise un oxyde déficitaire en oxygène, que l'on peut écrire $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (cf TiO_{2-x} ou WO_{3-x}).

Une des particularités fondamentale de cet oxyde, dont la structure est représentée sur la figure 7.15 (*Chimie des solides*, p. 319), est de comporter potentiellement l'état de valence anormale 3+ du cuivre. En effet, la maille élémentaire est formée de l'association de 3 mailles pérovskites cubiques dont les sommets sont occupés par des atomes de cuivre. Deux cubes ont leur centre occupé par un atome de baryum. Ces deux mailles pérovskites lacunaires encadrent le troisième cube dont le centre est occupé par un atome d'yttrium. Une véritable pérovskite triple devrait alors contenir 9 atomes d'oxygène ce qui, étant donné les valences 3+ de Y et 2+ de Ba, devrait entraîner des états de valence jamais observés sur le cuivre. On obtient alors une pérovskite triple fortement déficitaire en oxygène, $YBa_2Cu_3O_7$, dans laquelle on a deux ions Cu^{2+} et un atome de Cu, qui pourrait être un ion 3+. Cet état de valence a déjà été observé dans le composé $MCuO_2$ où M = Na, K. Si l'on se rapporte à la figure 7.15, les sites cuivre et oxygène ont été répertoriés de la manière suivante :

- les atomes de cuivre, dits « des plans CuO_2 », qui forment les faces inférieure et supérieure du cube contenant l'atome d'yttrium. On les appelle Cu (2) et ils sont divalents ;
- les atomes de cuivre, dits « des chaînes CuO ». Ils se trouvent sur les faces extrêmes de la maille. On les appelle Cu(1). Ce sont eux qui pourraient être trivalents ;
- les atomes d'oxygène se répartissent sur différents sites dont les plus importants sont ceux répertoriés O(4). Les sites répertoriés (5) sont inoccupés. Cette répartition des anions conduit à une **structure orthorhombique** dont les axes sont représentés sur la figure 7.15.

La synthèse dans l'air ou l'oxygène, à 300 °C, aboutit au composé oxygéné au maximum $YBa_2Cu_3O_7$. Si la valence des ions cuivre était égale au maximum à deux, la teneur maximale en oxygène devrait être 6,5. Pour expliquer la valeur de 7, deux interprétations sont possibles :

a) *L'excès d'oxygène implique une augmentation de la valence du cuivre*, selon le processus suivant qui peut se décomposer en plusieurs étapes :

– les atomes d'oxygène excédentaires par rapport à la teneur en oxygène 6,5 vont occuper les sites vides O(4), que l'on peut considérer comme interstitiels par rapport à la structure de référence $YBa_2Cu_3O_{6,5}$. Il y alors apparition de trous électroniques :

$$\frac{1}{2}O_2 + V_i^\times \rightarrow O_i^{''} + 2h^\bullet$$

– ces trous vont se localiser sur les cuivres (1)

$$2h^\bullet + 2Cu_{Cu(1)}^\times \rightarrow 2Cu_{Cu(1)}^\bullet$$

Ces ions $Cu^{\bullet}_{Cu(1)}$ sont *chargés positivement par rapport au cristal parfait de référence* $\mathbf{YBa_2Cu_3O_{6,5}}$. On dit que le composé a été dopé en trous.

Le processus global est donc :

$$\frac{1}{2}O_2 + V_i^{\times} + Cu^{\times}_{Cu(1)} \rightarrow O_i^{''} + 2Cu^{\bullet}_{Cu(1)}$$

On remarque que, dans cette écriture, l'approche de Kröger permet d'éviter, en fait, toute hypothèse sur la charge réelle des ions cuivre.

Lorsque l'oxyde réel $YBa_2Cu_3O_7$ est chauffé à partir de 300 °C dans l'oxygène ou dans l'azote, on constate qu'il perd de l'oxygène et devient sous-stœchiométrique $YBa_2Cu_3O_{7-x.}$. Les atomes d'oxygène O(4) quittent le réseau et il apparaît des lacunes d'oxygène sur ces sites, c'est-à-dire sur les chaînes. Pour simplifier notre approche, nous supposerons uniquement l'existence de Cu^{3+} sur les sites (1). Ces ions Cu^{3+} seront donc les $Cu^{\times}_{Cu(1)}$ par *rapport au réseau de référence* $\mathbf{YBa_2Cu_3O_7}$ (cristal parfait) et non $Cu^{\bullet}$ par rapport à $\mathbf{YBa_2Cu_3O_{6,5}}$.

Par rapport à ce cristal parfait, le processus de départ d'oxygène devrait s'écrire selon une réaction identique à celle utilisée pour les oxydes stœchiométriques isolants :

$$O_O^{\times}(\equiv O_i^{\times}) \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e^- + 1/2O_2(\text{gaz})$$

Les différences fondamentales proviennent du fait que le composé de départ est conducteur par les trous associés aux atomes de cuivre (1) et que les électrons libérés viennent neutraliser les trous positifs suivant le processus :

$$2\ e^- + 2\ Cu^{\times}_{Cu(1)} \rightarrow 2\ Cu^{'}_{Cu(1)}$$

Rappelons que la formation d'une lacune d'oxygène s'accompagne de la libération de deux électrons mais qu'un ion cuivre ne peut en piéger qu'un. Le processus global est :

$$O_O^{\times} + 2\ Cu^{\times}_{Cu(1)} \rightarrow 2\ Cu^{'}_{Cu(1)} + V_O^{\bullet\bullet} + 1/2O_2(\text{gaz})$$

La constante d'équilibre devrait s'écrire :

$$K = \frac{\left[Cu^{'}_{Cu(1)}\right]^2 [V_O^{\bullet\bullet}]}{\left[Cu^{\times}_{Cu(1)}\right]^2} P_{O_2}^{1/2}$$

Mais les valeurs élevées des écarts à la stœchiométrie ne permettent plus de négliger la variation de concentration des atomes d'oxygène normaux,

si bien que la constante d'équilibre devient :

$$K = \frac{\left[Cu'_{Cu(1)}\right]^2 [V_O^{\bullet\bullet}]}{\left[Cu^{\times}_{Cu(1)}\right]^2 [O^{\times}_O]} P_{O_2}^{1/2}$$

Les différentes concentrations peuvent s'écrire en fonction de x dans $YBa_2Cu_3O_{7-x}$:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = x \qquad [O^{\times}_O] = 1 - x$$

$$\left[Cu'_{Cu(1)}\right] = 2\ x \qquad \left[Cu^{\times}_{Cu(1)}\right] = 1 - 2x$$

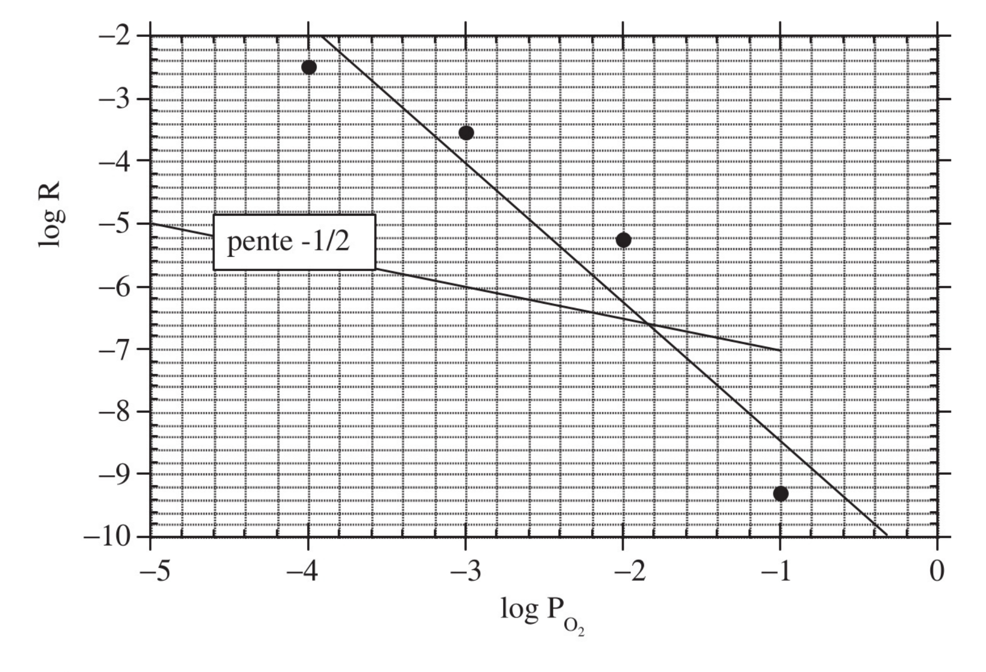
La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{(2x)^2\, x}{(1-2x)^2\,(1-x)} P_{O_2}^{1/2}$$

d'où, en séparant les termes liés à x :

$$R = \frac{(2x)^2\, x}{(1-2x)^2\,(1-x)} \propto P_{O_2}^{1/2}$$

Si ce modèle est valable, en portant le logarithme du rapport R en fonction du logarithme de la pression d'oxygène, on doit obtenir une droite de pente −1/2. Le graphe obtenu à partir des valeurs à 300 °C est reporté ci-dessous.



On voit que les points expérimentaux ne sont pas alignés et que la droite moyenne de ces points n'a pas la pente requise pour expliquer ce type de défauts.

b) *Diminution de la valence de l'oxygène*

Une autre hypothèse, qui semble vérifiée par certaines mesures physiques, peut être la localisation des trous sur les ions oxygène et l'apparition d'ions O^- suivant la réaction globale, en prenant comme système de référence $YBa_2Cu_3O_{6,5}$:

$$2h^\bullet + 2O_O^\times \rightarrow 2O_O^\bullet$$

On peut même imaginer un processus mixte :

$$2h^\bullet + O_O^\times + Cu_{Cu(1)}^\times \rightarrow \left[Cu_{Cu(1)}^\bullet - O_O^\bullet\right]$$

On parle alors de trous dans la bande du ligand qu'est l'ion oxygène.

En prenant alors comme système de référence $YBa_2Cu_3O_7$, où $O^\bullet$ est en fait O^x, on constate que le départ d'oxygène est le mieux représenté par la réaction suivante :

$$O_{O(4)}^\times + Cu_{Cu(1)}^\times \rightarrow V_O^\bullet + Cu_{Cu(1)}^{'} + \frac{1}{2}O_2$$

L'apparition de lacunes d'oxygène une fois ionisées, c'est-à-dire n'ayant perdu qu'un électron, serait alors en accord avec l'existence d'ions qui n'ont qu'un électron à perdre, en l'occurrence des ions O^-. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_{VO} = \frac{[V_O^\bullet]\left[Cu_{Cu(1)}^{'}\right]}{\left[O_{O(4)}^\times\right]\left[Cu_{Cu(1)}^\times\right]}$$

Si maintenant on remarque que les sites O(5) sont vides et que les sites O(4) se dépeuplent, cela fait, à la stœchiométrie, 2 sites lacunaires par maille et un oxygène par site O(4), si bien que les concentrations exprimées en fraction de sites sont :

$$\left[O_O^\times\right] = \frac{n_O}{N_{O(4)+O(5)}} = \frac{1-x}{2}$$

$$[V_O^\bullet] = \frac{n_{VO}}{N_{VO}} = \frac{n_{VO}}{N_{O(4)+O(5)}} = \frac{1+x}{2}$$

$$\left[Cu_{Cu}^\times\right] = \frac{n_{Cu^\times}}{N_{Cu(1)}} = \frac{1-x}{1}$$

$$\left[Cu_{Cu}^{'}\right] = \frac{n_{Cu'}}{N_{Cu(1)}} = \frac{x}{1}$$

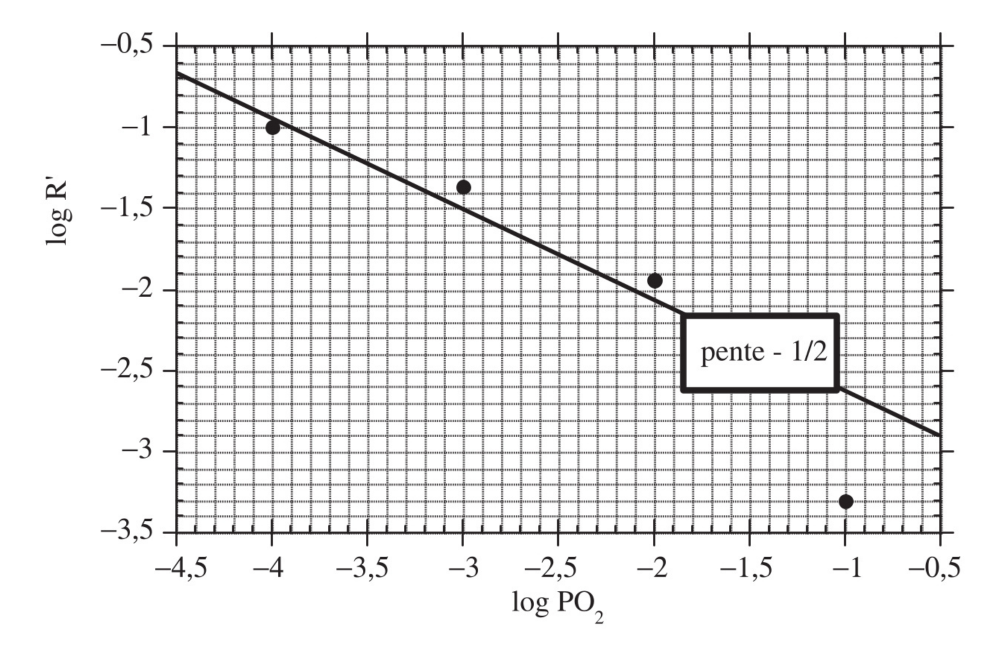
la constante d'équilibre prend alors l'expression :

$$K = \frac{x\,(1+x)}{(1-x)^2}P_{O_2}^{1/2}$$

d'où, comme précédemment :

$$R' = \frac{x\,(1+x)}{(1-x)^2} \propto P_{O_2}^{1/2}$$

Si on porte log R' en fonction de log PO_2, on doit obtenir une droite de pente $-1/2$. On a reporté les valeurs obtenues à 300 °C sur le graphe suivant :



Ceci indique que :

– ce modèle est plus valable que le précédent, ce qui est rassurant puisqu'il est en accord avec les mesures physiques ;

– la loi d'action des masses est valable pour ce système, même pour des écarts importants à la stœchiométrie. Cela est plausible, car si l'on ne connaît pas la constante diélectrique de ce système, en raison de sa grande conductivité électrique, on sait que des matériaux isolants, de structures et de compositions voisines, possèdent de fortes valeurs de ε(0), au point d'avoir été proposés comme matériaux diélectriques ;

– c'est le seul cas, connu actuellement, où l'oxygène se trouve sous forme d'ion O^-.

Exercice 7.5. Défauts interstitiels dans les oxydes déficitaires en oxygène

---

1°) Le trioxyde de tungstène WO_{3-x} est déficitaire en oxygène en raison de la présence de cations interstitiels. Sachant que les droites $\log x = f(\log PO_2)$ ont pour pente $-1/4$, déterminer le degré d'ionisation de ces cations.

2°) Le pentoxyde de niobium Nb_2O_{5-x} est aussi déficitaire en oxygène avec des lacunes d'oxygène pour les faibles écarts à la stœchiométrie. Pour les valeurs élevées de x, les droites $\log x = f(\log PO_2)$ ont pour pente $-5/16$, liée à la présence de cations interstitiels. Déterminer le degré d'ionisation de ces cations.

1°) Il s'agit d'exprimer la relation entre l'écart à la stœchiométrie x et la pression partielle d'oxygène en équilibre avec les oxydes WO_{3-x}. La pente inhabituelle des droites $\log x = f(\log PO_2)$, égale à $-1/4$ pour un oxyde déficitaire en oxygène, suggère la présence de cations interstitiels W_i à la place des lacunes d'oxygène une fois ionisées. Il s'agit donc de déterminer le degré d'oxydation de ces cations. La formation de ces cations interstitiels peut s'écrire :

$$3O_O^\times + W_W^\times \rightarrow W_i^{n\bullet} + ne^- + 3/2\ O_2\ (\text{gaz})$$

La condition d'électroneutralité est :

$$\left[e^-\right] = n\,[W_i^{n\bullet}]$$

Le départ de 3 atomes d'oxygène s'accompagne du déplacement d'un cation en position interstitielle et de la destruction des 4 sites correspondants. Le rapport anions / cations peut se mettre sous la forme :

$$\frac{O}{W} = \frac{3-x}{1} = \frac{[O]}{[W]+[W_i]} = \frac{\frac{[O]}{[W]}}{1+\frac{[W_i]}{[W]}} = \frac{3}{1+[W_i]}$$

c'est-à-dire : $(1+[W_i])(3-x) = 3$. Mais l'on a x et $[W_i] \ll 1$, d'où $[W_i] = x/3$.

En tenant compte de la condition d'électroneutralité, la constante d'équilibre associée à la réaction de formation des interstitiels a pour expression :

$$K = n^n \left(\frac{x}{3}\right)^{n+1} P_{O_2}^{3/2} = \frac{n^n}{3^{n+1}} x^{n+1} P_{O_2}^{3/2} = A x^{n+1} P_{O_2}^{3/2}$$

d'où :

$$x = \left(\frac{K}{A}\right)^{1/n+1} P_{O_2}^{-\frac{3}{2(n+1)}}$$

La pente de la courbe

$$\frac{d \log x}{d\log P_{O_2}} = -\frac{1}{4} = -\frac{3}{2(n+1)}$$

conduit à n = 5. Ce sont donc des cations W^{5+} interstitiels qui sont probablement les défauts à l'origine de la non-stœchiométrie dans le trioxyde de tungstène, d'autant plus que cette occupation des sites interstitiels conduit à la formation de plans de cisaillement cristallographiques (*Chimie des solides*, figure 7.14, p. 318). Ces cations possèdent donc un électron d et le trioxyde est conducteur électronique.

2°) Les grands écarts à la stœchiométrie du pentoxyde de niobium Nb_2O_{5-x} ne sont certainement pas dus à la présence de lacunes d'oxygène qui, trop nombreuses, feraient « imploser » la structure. Aussi, comme dans le cas précédent, il est plus vraisemblable de supposer l'existence de cations interstitiels. Les courbes isothermes donnant la composition x en fonction de la pression partielle d'oxygène vont, là aussi, nous permettre de préciser la nature de ces cations. Écrivons leur réaction de formation :

$$Nb_{Nb}^{\times} + 5/2\ O_O^{\times} \rightarrow Nb_i^{n\bullet} + ne^- + 5/4\ O_2\ (\text{gaz})$$

La condition d'électroneutralité est : $n[Nb_i^{n\bullet}] = [e^-]$ et l'équation ci-dessus nous indique qu'il se forme un cation interstitiel lorsqu'il disparaît 5/2 atomes d'oxygène. On a donc l'écart à la stœchiométrie en oxygène $x = 5/2\ [Nb_i]$.

La constante d'équilibre associée à la réaction de formation de ces défauts est :

$$K = [Nb_i^{n\bullet}]\,[e^-]^n\, P_{O_2}^{5/4}$$

En exprimant cette constante en fonction de la concentration en cations interstitiels, à partir de la condition d'électroneutralité, il vient :

$$K = n^n\,[Nb_i^{n\bullet}]^{n+1}\, P_{O_2}^{5/4}$$

d'où :

$$[Nb_i^{n\bullet}] = \left(\frac{K}{n^n}\right)^{1/n+1} P_{O_2}^{-5/4(n+1)}$$

Il vient alors :

$$\frac{d\log [Nb_i^{n\bullet}]}{d\log P_{O_2}} = -\frac{5}{4(n+1)}$$

À partir de la pente −5/16, on obtient n = 3. Ce sont donc des interstitiels de niobium triplement ionisés, c'est-à-dire des ions Nb^{3+}, qui sont les défauts potentiels.

Exercice 7.6. Défauts dans le dioxyde de niobium, conducteur et excédentaire en oxygène

Le dioxyde de niobium est un oxyde déficitaire en métal et peut s'écrire $Nb_{1-y}O_2$. En fait, on mesure l'écart à la stœchiométrie à partir de la perte ou du gain d'oxygène en thermogravimétrie. Il est alors plus commode d'exprimer l'excès d'oxygène sous la forme NbO_{2+x}. Les valeurs de x en fonction de la pression d'oxygène sont :

1 000 °C		1 050 °C		1 100 °C	
$\log_{10}P(O_2)$	x	$\log_{10} P(O_2)$	x	$\log_{10} P(O_2)$	x
−21,80	0	−20,796	0	−19,67	0
−17,714	10^{-3}	−17,483	3.10^{-4}	−16,409	5.10^{-4}
−17,408	$1{,}9.10^{-3}$	−17,167	$5{,}5.10^{-4}$	−15,572	3.10^{-3}
−17,175	$3{,}2.10^{-3}$	−16,537	$2{,}3.10^{-3}$	−15,400	$4{,}3.10^{-3}$

1°) Écrire la réaction de formation des lacunes métalliques dans leur état d'ionisation maximum.

2°) Exprimer la relation entre l'écart à la stœchiométrie x et la concentration en lacunes $[V_M]$.

3°) Tracer les droites log x = f(log P_{O_2}). Quelle est la pente de ces droites et que peut-on en conclure ?

1°) La réaction de formation des lacunes cationiques dans leur état d'oxydation maximum s'écrit :

$$O_2 \text{ (gaz)} \rightarrow V_{Nb}^{4'} + 4\ h^{\bullet} + 2\ O_O^{\times}$$

La constante d'équilibre a pour expression :

$$K_{VM} = [V^{4'}][h^{\bullet}]^4 P_{O_2}^{-1}$$

2°) La condition d'électroneutralité étant :

$$4[V^{4'}] = [h^{\bullet}]$$

et l'insertion de 2 atomes d'oxygène créant une lacune cationique, l'écart à la stœchiométrie en oxygène s'écrit :

$$[V_M] = x/2$$

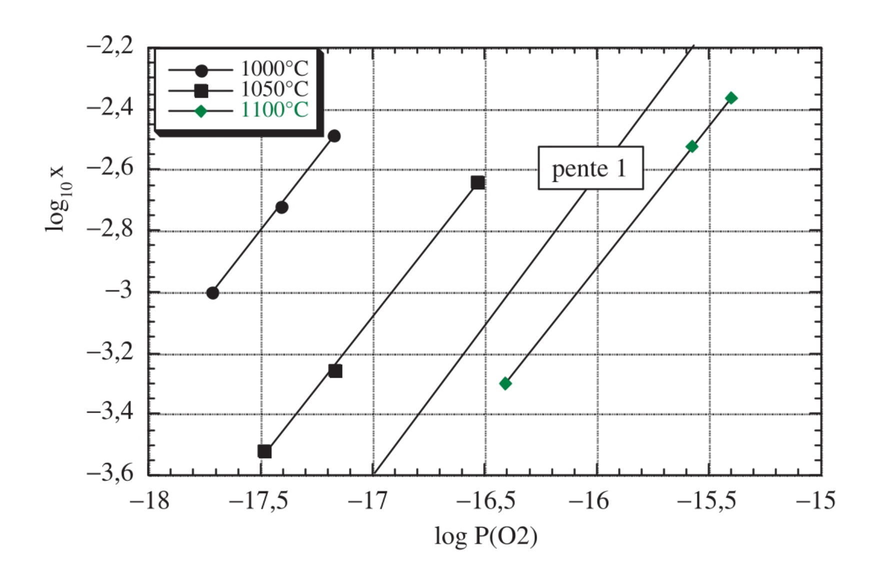
En remplaçant la concentration en trous par son expression en fonction de la concentration en lacunes cationiques, donc x / 2, on obtient :

$$x \propto P_{O_2}^{1/5}$$

Pour vérifier la validité de ce modèle, traçons $\log_{10}x$ en fonction de $\log_{10}$ $P(O_2)$. Si l'on obtient des droites de pente 1/5, l'hypothèse est crédible. À partir des données de l'énoncé, on obtient le tableau suivant :

1 000 °C		1 050 °C		1 100 °C	
$\log_{10}P(O_2)$	$\log_{10}x$	$\log_{10} P(O_2)$	$\log_{10}x$	$\log_{10} P(O_2)$	$\log_{10}x$
−17,714	−3	−17,483	−3,52	−16,409	−3,30
−17,408	−2,72	−17,167	−3,26	−15,572	−2,52
−17,175	−2,49	−16,537	−2,64	−15,400	−2,36

3°) En traçant les courbes « $\log_{10} x = f[\log_{10} P(O_2)]$ », on obtient pratiquement des droites de pente 1.



Le modèle est-il incorrect ? Il faut rappeler que les exemples précédents concernent des oxydes stœchiométriques isolants, c'est-à-dire des oxydes d'éléments de transition dans leur état d'oxydation maximum. La bande t_{2g} de ces cations est totalement vide (bande de conduction) tandis que la bande anionique est totalement pleine (bande de valence). Ces oxydes sont des semi-conducteurs / isolants. Dans le cas du dioxyde de niobium, le métal a pour structure électronique d^1, donc sa bande t_{2g} contient un électron par atome ; cet oxyde est donc métallique. La faible quantité de trous apparaissant lors de l'insertion d'oxygène excédentaire est neutralisée par les électrons largement majoritaires dans ce système.

On a donc $[h^\circ] = K_i/[e']$ où K_i est la constante d'équilibre électrons-trous. La forte concentration en électrons est telle que $[e'] = [e']_0 - [h^\circ] \approx [e']_0$, concentration électronique dans le composé stœchiométrique. La constante d'équilibre devient :

$$K_{VM} = [V_{Nb}^{4'}] \left(\frac{K_i}{[e']}\right) P_{O_2}^{-1}$$

c'est-à-dire :

$$K_{VM} = \text{Constante} \times [V_{Nb}^{4'}] P_{O_2}^{-1}$$

On obtient bien alors :

$$x \propto P_{O_2}$$

Exercice 7.7. Défauts dans la zircone non stœchiométrique

Le dioxyde de zirconium $ZrO_{2\pm x}$ peut présenter des écarts positifs ou négatifs à la stœchiométrie. Écrire les deux types de réactions de formation des défauts les plus probables. Ces défauts existent dans les deux domaines de composition. Exprimer la variation de la dépendance en P_{O_2} de la concentration de chacun des défauts, dans chaque domaine.

Le zirconium est dans son état d'oxydation maximum et le composé est isolant. Dans ces conditions, le départ d'oxygène est possible suivant la réaction :

$$O_O^\times \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2\ e^- + 1/2\ O_2\ (\text{gaz})$$

Le départ d'oxygène libère des électrons qui vont se localiser ou se déplacer dans la bande d du zirconium. Le degré d'oxydation décroît, si bien que l'on pourrait également écrire :

$$O_O^\times + 2\ Zr_{Zr}^\times \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2\ Zr'_{Zr} + 1/2\ O_2\ (\text{gaz})$$

On remarque qu'aucun site n'est détruit, aussi la règle de conservation des sites n'a pas à être considérée. La dépendance de l'écart à la stœchiométrie x a déjà été vue ($x \propto P_{O_2}^{-1/6}$).

Par contre, on peut imaginer la formation de cations interstitiels avec destruction des sites anioniques et cationiques :

$$2\ O_O^\times + Zr_{Zr}^\times \rightarrow Zr_i^{4\bullet} + 4e^- + O_2\ (\text{gaz})$$

Pour les mêmes raisons que précédemment, on a la relation équivalente :

$$2\ O_O^\times + 4\ Zr_{Zr}^\times \rightarrow Zr_i^{3\bullet} + 3\ Zr'_{Zr} + O_2\ (\text{gaz})$$

Dans cette écriture, on montre que 2 sites « oxygène » disparaissent en même temps qu'un site occupé par le zirconium, qui passe en position interstitielle, tout en piégeant un électron libéré par le départ d'oxygène. Les 3 électrons restants sont piégés par des cations sur des sites normaux. Il est à remarquer que, dans les deux cas, on doit supposer la formation de zirconium trivalent, ce qui est possible, mais qui n'est pas un état d'oxydation courant pour ce métal.

Pour représenter la dépendance en pression d'oxygène de l'écart à la stœchiométrie x, on exprime la condition d'électroneutralité :

$$4\left[Zr_i^{4\bullet}\right] = \left[e^-\right]$$

ainsi que l'expression de x :

$$\left[Zr_i^{4\bullet}\right] = x/2$$

La constante d'équilibre a pour expression :

$$K = \left[Zr_i^{4\bullet}\right] \left[e^-\right]^4 P_{O_2}$$

À partir des relations précédentes, on déduit :

$$K = \left[\frac{x}{2}\right] [2x]^4 P_{O_2}$$

d'où :

$$x \propto P_{O_2}^{-1/5}$$

Ce processus est vraisemblable pour les grands écarts à la stœchiométrie, comme on le vérifie dans le cas du dioxyde de titane.

L'excès d'oxygène, par contre, ne peut s'expliquer, éventuellement, que par des lacunes cationiques :

$$O_2 \text{ (gaz)} = 2\ O_O^\times + V_{Zr}^{4'} + 4h^\bullet$$

L'écart à la stœchiométrie x dans ZrO_{2+x} a pour expression :

$$x = 2\left[V_{Zr}^{4'}\right]$$

et la condition d'électroneutralité :

$$[h^\bullet]^4 = 4\left[V_{Zr}^{4'}\right]$$

La constante d'équilibre est, dans ce cas :

$$K_{VM}= \left[V_{Zr}^{4'}\right] [h^\bullet]^4 P_{O_2}^{-1}$$

En opérant comme précédemment, on en déduit :

$$x \propto P_{O_2}^{+1/5}$$

Les courbes représentant $\log_{10}x$ en fonction de $\log_{10} P(O_2)$, sont pratiquement des droites et sont symétriques par rapport à $x = 0$, de pente $\pm 1/5$.

Comme précédemment, les trous formés devraient se localiser sur les cations qui passeraient ainsi de la valence 4 à la valence 5. Mais cela reviendrait à retirer un électron au zirconium, ce qui nécessiterait une énergie très importante. Ce processus est donc fortement improbable et ne peut se produire qu'en présence d'impuretés pouvant accepter ces trous.

Chapitre 8

Substitutions dans les solides. Dopage

- **Objectif** : Initier le lecteur à la notion de substitution dans les solides ioniques. Cette opération est fondamentale pour créer des défauts ioniques, ainsi que des défauts électroniques permettant de modifier les propriétés électriques des solides.

- **Prérequis** :

  1. Charge effective
  2. Règle de conservation des sites

Exercice 8.1. Défaut de substitution

Écrire les réactions d'incorporation de NaCl et YF_3 dans $CaCl_2$ d'une part, et dans CaS d'autre part. Préciser, dans chaque cas, la condition d'électroneutralité. Donner la formule générale de chacun des composés obtenus.

---

a) Substitution dans $CaCl_2$

- par NaCl
  - *formation de lacunes anioniques* :
    la substitution du calcium divalent par le sodium monovalent entraîne un déficit de chlore, ce qui fait apparaître des lacunes anioniques :

$$\mathrm{NaCl} \xrightarrow{\mathrm{Cl/Ca=2}} \mathrm{Na}_{\mathrm{Ca}}^{'} + \mathrm{Cl}_{\mathrm{Cl}}^{\times} + \mathrm{V}_{\mathrm{Cl}}^{\bullet}$$

La condition d'électroneutralité est :

$$\left[\mathrm{Na}_{\mathrm{Ca}}^{'}\right] = [\mathrm{V}_{\mathrm{Cl}}^{\bullet}]$$

La réaction de substitution s'écrit :

$$(1-\mathrm{x})\,\mathrm{CaCl_2} + \mathrm{x}\,\mathrm{NaCl} \rightarrow \mathrm{Ca_{1-x}Na_xCl_{2-x}}$$

  - *formation d'interstitiels cationiques* :

la moitié du sodium inséré va se localiser en position interstitielle pour respecter la règle de conservation des sites normaux :

$$2\,\mathrm{NaCl} \xrightarrow{\mathrm{Cl/Ca=2}} \mathrm{Na}_{\mathrm{Cl}}^{'} + 2\mathrm{Cl}_{\mathrm{Cl}}^{\times} + \mathrm{Na}_{\mathrm{i}}^{\bullet}$$

avec la condition d'électroneutralité :

$$\left[\mathrm{Na}_{\mathrm{Ca}}^{'}\right] = [\mathrm{Na}_{\mathrm{i}}^{\bullet}]$$

La réaction de substitution s'écrit :

$$(1-\mathrm{x})\,\mathrm{CaCl_2} + 2\mathrm{x}\,\mathrm{NaCl} \rightarrow \mathrm{Ca_{1-x}Na_{2x}Cl_2}\ (\equiv \mathrm{Ca_{1-x}Na_x[Na_x]_iCl_2})$$

- par YF_3
  L'yttrium étant trivalent, les défauts symétriques du cas précédent, lacunes cationiques ou interstitiels anioniques, doivent apparaître.

– *formation de lacunes cationiques :*
l'équation de substitution s'écrit :

$$2\,YF_3 \xrightarrow{Cl/Ca=2} 2\,Y^{\bullet}_{Ca} + V^{''}_{Ca} + 6\,F^{\times}_{Cl}$$

ou

$$2x/3\,YF_3 + (2-x)\,CaCl_2 \rightarrow Ca_{2-x}Y_{2x/3}Cl_{2(2-x)}F_{2x}$$

– *interstitiels anioniques* :

$$YF_3 \xrightarrow{Cl/Ca=2} Y^{\bullet}_{Ca} + F^{'}_{i} + 2\,F^{\times}_{Cl}$$

La réaction de substitution s'écrit, en précisant l'existence d'un fluor interstitiel :

$$x\,YF_3 + (1-x)CaCl_2 \rightarrow Ca_{1-x}Y_xCl_{2(1-x)}F_{2x}(F_x)_i$$

Cette réaction est plausible, en raison de la petite taille du fluor.

b) Substitution dans CaS

- par NaCl
L'anion et le cation sont de valences différentes (± 1) de celles du réseau hôte. Il vient :

$$NaCl \rightarrow Na^{'}_{Ca} + Cl^{\bullet}_{S} \text{ avec } \left[Na^{'}_{Ca}\right] = [Cl^{\bullet}_{S}]$$

La réaction de substitution s'écrit :

$$(1-x)CaS + x\,NaCl \rightarrow Ca_{1-x}Na_xS_{1-x}Cl_x$$

La diminution de charge formelle du cation est compensée par celle de l'anion.

- par YF_3
La règle de conservation des sites oblige à créer autant de sites anioniques que cationiques. Il y a deux possibilités :
  – occupation de sites interstitiels pour les anions, d'où :

$$YF_3 \rightarrow Y^{\bullet}_{Ca} + F^{\bullet}_{S} + 2\,F^{'}_{i}$$

  – création de lacunes cationiques :

$$YF_3 \rightarrow Y^{\bullet}_{Ca} + 3\,F^{\bullet}_{S} + 2\,V^{''}_{Ca}$$

Dans le premier cas, tous les sites normaux sont occupés et la réaction de substitution s'écrit :

$$(1-\mathrm{x})\,\mathrm{CaS}+\mathrm{x}\,\mathrm{YF_3}\rightarrow \mathrm{Ca_{1-x}Y_xS_{1-x}F_{3x}}$$

Le composé obtenu a pour formule développée :

$$\mathrm{Ca_{1-x}Y_xS_{1-x}F_x(F_i)_{2x}}$$

Dans le deuxième cas, seuls les sites anioniques sont totalement occupés, on obtient alors :

$$(1-3\mathrm{x})\,\mathrm{CaS}+\mathrm{x}\,\mathrm{YF_3}\rightarrow \mathrm{Ca_{1-3x}Y_xS_{1-3x}F_{3x}}$$

et le composé obtenu a pour formule développée :

$$\mathrm{Ca_{1-3x}Y_x(V_{Ca})_{2x}S_{1-3x}F_{3x}}$$

Exercice 8.2. Dioxyde de titane conducteur par substitution

1°) On étudie les propriétés thermodynamiques de TiO_2 en le chauffant dans un creuset de magnésie MgO. Les propriétés de TiO_2 sont modifiées et l'on observe une dissolution de la magnésie dans le composé. Quels sont les deux processus d'incorporation possibles ? Quel type de conduction obtient-on ? À quoi pourrait servir le matériau obtenu ? Commenter qualitativement le domaine de pression d'oxygène pour cette application. Comment distinguer les deux oxydes obtenus suivant le type de dopage ?

2°) Une entreprise de peinture marseillaise vient de déposer un brevet pour une peinture chauffante à base de TiO_2 dans lequel a été incorporé et solubilisé de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_5. L'étude de cette peinture est couverte par le secret industriel, mais il est possible d'imaginer un processus d'incorporation plausible de l'oxyde d'antimoine. La nature des défauts ponctuels liés à cette insertion va dépendre des conditions de pression d'oxygène et de température. Expliquer comment le composé substitué peut devenir un matériau à conduction purement électronique.

1°) L'oxyde de magnésium MgO, ou magnésie, est un composé réfractaire dont on peut faire des creusets supportant les très hautes températures. Il résiste aux gaz les plus réducteurs, comme on peut le voir sur les diagrammes d'Ellingham de l'annexe 5.1. Malheureusement, dès 1 000 °C, il y a toujours une faible contamination réciproque du creuset et du produit que l'on y met. Ainsi, si l'on veut étudier la non-stœchiométrie du dioxyde de titane en atmosphère oxydo-réductrice, après plusieurs jours à haute température, le dioxyde est contaminé par la magnésie. La substitution du titane (IV) par le magnésium (II) peut se faire selon deux processus :

a) formation de lacunes anioniques :

$$\mathrm{MgO} \xrightarrow{\mathrm{O/Ti=2}} \mathrm{Mg}_{\mathrm{Ti}}^{''} + \mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\times} + \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}$$

Le matériau est moins dense que le composé pur en raison de la présence de sites vides.

b) formation d'interstitiels cationiques que l'on peut représenter par la réaction suivante :

$$2\mathrm{MgO} + \mathrm{V}_{\mathrm{i}}^{\times} \xrightarrow{\mathrm{O/Ti=2}} \mathrm{Mg}_{\mathrm{Ti}}^{''} + 2\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\times} + \mathrm{Mg}_{\mathrm{i}}^{\bullet\bullet}$$

Le matériau est plus dense que le composé pur du fait de la présence de cations supplémentaires dans les sites vides du dioxyde pur.

Dans chaque cas, il se forme des défauts atomiques et non électroniques. Le matériau devient donc un conducteur ionique, soit par lacunes d'oxygène dans le premier cas, soit par cations interstitiels dans le deuxième cas. Il pourrait ainsi être utilisé comme électrolyte solide.

Par contre, si la pression d'oxygène devient suffisamment basse ($\approx 10^{-10}$ atm), il se forme des lacunes anioniques par départ d'oxygène et apparition simultanée d'électrons. Le matériau devient un conducteur mixte qui ne peut plus être utilisé comme électrolyte solide.

2°) Le pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5 est un oxyde facilement réductible. Mélangé au dioxyde de titane, il peut se combiner avec lui pour former le composé $Ti_{1-y}Sb_yO_{2+y/2}$, suivant la réaction :

$$y/2\,Sb_2O_5 + (1-y)TiO_2 \rightarrow Ti_{1-y}Sb_yO_{2+y/2}$$

ce qui correspond à la réaction de formation de lacunes cationiques selon le processus :

$$2\,Sb_2\,O_5 \xrightarrow{O/Ti=2} 4\,Sb_{Ti}^{\bullet} + 10\,O_O^{\times} + V_{Ti}^{4'}$$

Le composé ainsi obtenu est un conducteur ionique par lacunes cationiques.
Un deuxième processus d'incorporation pourrait mettre en œuvre des atomes d'oxygène interstitiels :

$$Sb_2O_5 \xrightarrow{O/Ti=2} 2\,Sb_{Ti}^{\bullet} + 2\,O_O^{\times} + O_i^{''}$$

Ce type de défaut est plus rare en raison de la taille de l'ion oxygène, difficile à placer sur des sites interstitiels. Un départ d'oxygène peut alors se produire, soit par diminution de la pression d'oxygène, soit en élevant la température, à pression constante (air). Ce départ d'oxygène s'accompagne de la disparition des lacunes cationiques et de la destruction des sites anioniques et cationiques (règle de conservation des sites) :

$$V_{Ti}^{4'} + 2O_O^{\times} \rightarrow O_2(gaz) + 4\,e^-$$

Les ions oxygène libèrent ainsi leurs électrons qui vont aller se localiser sur les atomes de titane, conférant au matériau une conductivité électronique. La pression d'oxygène de l'air correspond donc à une pression suffisamment basse pour permettre ce processus et la température de chauffage est, elle aussi, convenable pour le maintenir.

Remarque : depuis 2005, diverses sociétés commercialisent ce type de peintures, mais le procédé est tellement efficace que celles-ci ne sont pas mises à la disposition des particuliers car la température dépend de l'écartement des électrodes : ainsi, avec un écartement de 5 cm, la température atteint 250 °C et pourrait brûler son support. Le matériau est fourni sous forme de produits semi-finis, par exemple de bandes chauffantes constituées d'un film ou d'une grille plastique recouverts de peinture.

Exercice 8.3. Substitution dans les pérovskites PZT

Les matériaux utilisés en électronique et appelés PZT sont des solutions solides des 2 pérovskites Pb(II)Ti(IV)O_3 et Pb(II)Zr(IV)O_3. Leurs propriétés peuvent être améliorées par incorporation d'oxyde de lanthane La_2O_3. Sachant que les rayons ioniques des cations ont pour valeur : La^{3+} (150 pm), Ti^{4+} (68 pm), Zr^{4+} (73 pm) et Pb^{2+} (163 pm), prévoir le site sur lequel le lanthane va se localiser.

1°) Écrire la réaction d'incorporation de l'oxyde de lanthane en milieu oxydant. Quelle est la formule du composé obtenu ?

2°) Écrire la réaction d'incorporation de l'oxyde de lanthane en milieu réducteur. Quelle est la formule du composé obtenu ?

Les pérovskites $PbTi_{1-y}Zr_yO_3$ ou PZT peuvent insérer du lanthane sur les sites du plomb car ces deux cations ont des rayons ioniques proches. Pour simplifier cette substitution, considérons la pérovskite décomposée en deux sous-réseaux PbO + MO_2 avec M = Ti, Zr.

1°) En milieu oxydant, la réaction d'incorporation peut s'écrire de deux manières :

$$La_2O_3 \xrightarrow{O/Pb=1} 2\,La^{\bullet}_{Pb} + 2\,O^{\times}_{O} + O''_{i}$$

ou

$$La_2O_3 \xrightarrow{O/Pb=1} 2\,La^{\bullet}_{Pb} + 3\,O^{\times}_{O} + V''_{Pb}$$

Le PZT est initialement un isolant électronique car le titane (IV) et le zirconium (IV) (d^0) ont leur bande t_{2g} vide, tandis que le plomb divalent, de structure électronique $6s^2\ 6p^0$, a fourni ses deux électrons pour remplir complètement les bandes anioniques (*Chimie des solides*, p. 195).

Dans le premier cas, la synthèse du composé obtenu s'écrit :

$$(1-x)\,PbO + x/2La_2O_3 + (1-y)TiO_2 + y\,ZrO_2 \rightarrow (Pb_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_{3+x/2}$$

La charge du lanthane, de valence supérieure au plomb, est compensée par un excès d'oxygène.

Dans le deuxième cas, c'est l'apparition de lacunes cationiques, de charge effective négative, qui compense l'insertion de lanthane, de charge effective positive. En fait, ce sont des lacunes cationiques sur le sous-réseau Ti-Zr (cations B), et non sur le sous-réseau du plomb (cation A), qui ont été constatées.

L'insertion de lanthane peut s'écrire non plus en considérant le seul sous-réseau A, mais aussi le sous-réseau B. Il vient alors :

$$2\,La_2O_3 \rightarrow 4\,La^{\bullet}_{Pb} + 6\,O^{\times}_{O} + V''''_{Ti-Zr}$$

et la condition d'électroneutralité est :

$$[La^{\bullet}_{Pb}] = 4\left[V''''_{B}\right]$$

La réaction de synthèse du composé s'écrit :

$$(1-x)PbO + x/2\,La_2O_3 + (1-x/4)[(1-y)TiO_2 + y\,ZrO_2] \rightarrow (Pb_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}Zr_y)_{1-x/4}O_3$$

Ce processus est le plus plausible. Mais il peut y avoir aussi des lacunes sur le sous-réseau A et, actuellement, le problème n'est pas totalement résolu. En fait, le lanthane (9 %) permet la solubilité totale des deux pérovskites $PbZrO_3$ et $PbTiO_3$. Il permet également la diminution de la température de Curie.

2°) En milieu réducteur, il y a départ d'oxygène, si bien que la réaction d'insertion est unique :

$$La_2O_3 \xrightarrow{O/Pb=1} 2La^{\bullet}_{Pb} + 2O^{\times}_{O} + 1/2\,O_2 + 2e^-$$

Le départ d'oxygène libère deux électrons qui vont se localiser dans la bande du titane. Celui-ci passe ainsi de la valence IV (d^0) à la valence III (d^1). Par contre, la valence du zirconium reste inchangée, le zirconium III n'ayant pas été observé. Le composé a pour formule :

$$(Pb_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$$

ou, plus précisément,

$$\left(Pb^{2+}_{1-x}La^{3+}_{x}\right)\left[Ti^{4+}_{1-y-x}Ti^{3+}_{x}Zr^{4+}_{y}\right]O_3$$

Les diélectriques isolants, dopés par des éléments donneurs, sont moins sensibles à la dégradation et au vieillissement. Les PZT, entre autres propriétés, sont des matériaux piézoélectriques, c'est-à-dire qu'il apparaît une polarisation électrique lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique et réciproquement. Ce phénomène a été mis en évidence en 1880 par Pierre et Jacques Curie qui ont étudié l'effet de la pression sur la création de charges dans certains cristaux non centro-symétriques comme le quartz, la blende et la tourmaline. La polarisation peut varier

avec la température, c'est la pyroélectricité. Ces matériaux sont maintenant utilisés dans la vie courante et d'applications fort variées :

- oscillateurs à quartz pour le contrôle des fréquences ;
- transformateurs et plaques piézoélectriques, microphones, tweeters ;
- générateurs haute tension, générateurs d'étincelles (automobile, allume-gaz et flashes) ;
- générateurs ultrasoniques (postes de soudage, nettoyeur, sonar, atomiseurs, détecteurs de défauts, dispositifs pour tuer les insectes) ;
- alarmes de détection d'intrusion, imagerie thermique, cartographie ;
- haut-parleurs et générateurs de sonorité divers, vibreurs, têtes de lecture ;
- convertisseurs électroacoustiques destinés à transformer les vibrations acoustiques en oscillations électriques dans les liquides ;
- dispositifs de diagnostic dans l'automobile, détecteurs de pluie et de niveau d'huile ;
- en général : relais, pompes, moteurs, antennes, imprimantes (buse).

Exercice 8.4. Substitutions dans le chromite de lanthane La CrO_3

Les propriétés conductrices du chromite de lanthane $LaCrO_3$, utilisé comme élément chauffant dans les fours à haute température (T > 1300 °C), sont améliorées, soit par l'adjonction d'oxyde de magnésium MgO, soit par l'adjonction d'oxyde de strontium SrO. Sachant que les rayons ioniques des cations ont pour valeurs : La^{3+} (150 pm), Sr^{2+} (158 pm), Cr^{3+} (75,5 pm) et Mg^{2+} (86 pm), prévoir les sites de substitution par Sr ou Mg.

1°) Détailler chacune de ces substitutions en milieu oxydant et en milieu réducteur. Donner les formules des matériaux obtenus.

2°) Dessiner les diagrammes correspondants, dits de Brewer, donnant la concentration des différentes entités concernées en fonction de la pression d'oxygène. Dans ces diagrammes simplifiés, on considère que chaque défaut est majoritaire dans un domaine de pression d'oxygène déterminé.

1°) Le chromite de lanthane est un matériau utilisé pour fabriquer des éléments chauffants de four à hautes températures (1 300-1 800 °C). Le composé pur $LaCrO_3$ est une pérovskite isolante qui doit être dopée pour devenir conductrice. Le lanthane et le chrome ont tous les deux la valence trois. La substitution se fait par un élément divalent, de rayon ionique proche : soit le magnésium sur les sites du chrome, soit le strontium sur les sites du lanthane. Pour simplifier, on écrira la pérovskite $La_2O_3 + Cr_2O_3$.

- En milieu oxydant (air), l'introduction d'oxydes de strontium ou de magnésium s'écrit :

$$2\,SrO + 1/2\,O_2 \xrightarrow{O/La=3/2} 2\,Sr_{La}^{'} + 3\,O_O^{\times} + 2\,h^{\bullet}$$

ou

$$2\,MgO + 1/2O_2 \xrightarrow{O/Cr=3/2} 2\,Mg_{Cr}^{'} + 3\,O_O^{\times} + 2h^{\bullet}$$

Dans les deux cas, la substitution d'un élément trivalent par un élément divalent s'accompagne de la formation de trous électroniques compensant les charges effectives négatives du magnésium ou du strontium. Cette substitution conduit à un dopage électronique par trous. Ces trous, localisés sur les atomes de chrome, qui passent ainsi de la valence III à la valence IV, correspondent à un départ d'électrons. Ces électrons sont capturés par l'oxygène gazeux lors

de son insertion dans le réseau, formant ainsi des ions O^{2-}. Les réactions de substitution sont alors mieux représentées de la manière suivante :

$$2\,SrO + 2\,Cr_{Cr}^{\times} + 1/2\,O_2 \xrightarrow{O/La=3/2} 2\,Sr_{La}^{'} + 3\,O_O^{\times} + 2\,Cr_{Cr}^{\bullet}$$

ou

$$2\,MgO + 2\,Cr_{Cr}^{\times} + 1/2\,O_2 \xrightarrow{O/Cr=3/2} 2Mg_{Cr}^{'} + 3\,O_O^{\times} + 2\,Cr_{Cr}^{\bullet}$$

Le matériau est devenu un conducteur électronique par trous. Les synthèses des composés dopés s'écrivent :

$$1/2\,(1-x)\,La_2O_3 + x\,SrO + 1/2\,Cr_2O_3 + x/2\,O_2 \rightarrow La_{1-x}Sr_x\,Cr(IV)_xCr(III)_{1-x}O_3$$

et

$$1/2\,(1-x)\,Cr_2O_3 + x\,MgO + 1/2\,La_2O_3 + x/2\,O_2 \rightarrow La\,[Mg_xCr(IV)_xCr(III)_{1-2x}]\,O_3$$

Ce sont des composés à valence mixte du chrome, les trois autres cations ayant un seul état d'oxydation.

• En milieu réducteur (l'absence d'oxygène dans le gaz environnant suffit), il n'y a plus formation de trous et on retrouve les équations normales de formation de lacunes anioniques :

$$2\,SrO \xrightarrow{O/La=3/2} 2\,Sr_{La}^{'} + 2\,O_O^{\times} + V_O^{\bullet\bullet}$$

ou

$$2\,MgO \xrightarrow{O/Cr=3/2} 2\,Mg_{Cr}^{'} + 2\,O_O^{\times} + V_O^{\bullet\bullet}$$

Dans ces conditions, les réactions de synthèse deviennent :

$$1/2\,(1-x)\,La_2O_3 + x\,SrO + 1/2\,Cr_2O_3 \rightarrow La_{1-x}Sr_x\,Cr(III)O_{3-x}$$

et

$$1/2\,(1-x)\,Cr_2O_3 + x\,MgO + 1/2\,La_2O_3 \rightarrow LaMg_x\,Cr(III)_{1-x}O_{3-x}$$

2°) On peut représenter les domaines respectifs d'existence de chaque type de défauts en fonction de la pression d'oxygène (diagramme de Brewer). Remarquons que, dans le domaine oxydant, la teneur en trous est imposée par la concentration en élément dopant :

$$[h^{\bullet}] = \left[Sr_{La}^{'}\right] = \left[Mg_{Cr}^{'}\right]$$

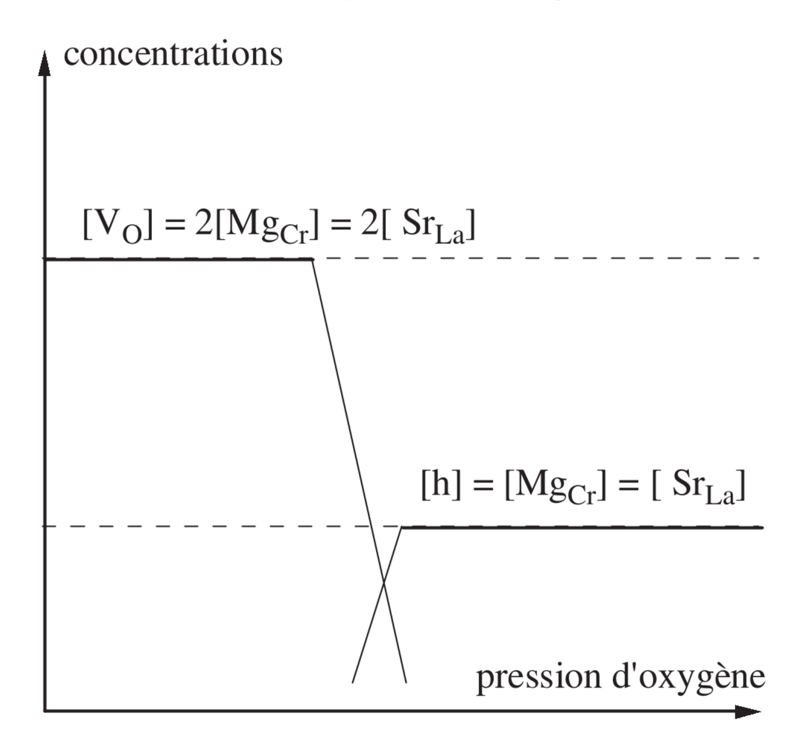
et que, dans le domaine non oxydant, c'est la concentration des lacunes anioniques qui est reliée à la concentration de l'élément substituant :

$$1/2\ [V_O^{\bullet\bullet}] = \left[Sr_{La}^{'}\right] = \left[Mg_{Cr}^{'}\right]$$

Le passage du domaine oxydant au domaine non oxydant se fait par disparition des trous électroniques au bénéfice des lacunes anioniques, suivant la réaction :

$$2\,h^{\bullet} + O_O^{\times} \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 1/2\,O_2(\uparrow)$$

les trous étant constitués par le chrome dans son état d'oxydation IV. On a représenté, sur la figure suivante, un diagramme « concentration des entités-pression d'oxygène ». On a supposé que les deux types de dopage se faisaient avec les mêmes quantités de magnésium et de strontium.



Exercice 8.5. Substitutions dans l'oxyde supraconducteur $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

Les propriétés de l'oxyde supraconducteur $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi-2212) sont modifiées lorsque l'on substitue d'une part le bismuth (III) par le plomb (II), et d'autre part, le calcium (II) par l'yttrium (III). Écrire, pour chaque substitution, les deux possibilités d'incorporation en précisant dans quel cas on obtient un véritable dopage, c'est-à-dire une modification des propriétés électroniques.

Dans les deux cas, la substitution par un élément de valence différente conduit soit à un dopage, c'est-à-dire une modification des propriétés électroniques, soit à une modification de la teneur en oxygène.

a) Substitution du bismuth (III) par le plomb (II) sous forme de PbO

Les deux réactions envisageables sont les suivantes, en considérant uniquement le sous-réseau concerné Bi_2O_3 :

$$2\,\mathrm{PbO} + 1/2\,\mathrm{O_2} \xrightarrow{\mathrm{Bi_2O_3}} 2\,\mathrm{Pb}_{\mathrm{Bi}}^{'} + 3\,\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\times} + 2\,\mathrm{h}^{\bullet}$$

et

$$2\,\mathrm{PbO} \xrightarrow{\mathrm{Bi_2O_3}} 2\,\mathrm{Pb}_{\mathrm{Bi}}^{'} + 2\,\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\times} + \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}$$

Dans le premier cas, c'est un véritable dopage avec formation de trous électroniques, tandis que dans le deuxième cas, c'est seulement une perte d'oxygène.

b) Substitution du calcium (II) par l'yttrium (III) sous forme d'Y_2O_3

Comme dans le cas précédent, les deux réactions potentielles sont les suivantes, en considérant uniquement le sous-réseau CaO :

$$\mathrm{Y_2O_3} \xrightarrow{2\,\mathrm{CaO}} 2\,\mathrm{Y}_{\mathrm{Ca}}^{\bullet} + 2\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\times} + 2\mathrm{e}^{-} + 1/2\,\mathrm{O_2}$$

et

$$\mathrm{Y_2O_3} \xrightarrow{2\,\mathrm{CaO}} 2\,\mathrm{Y}_{\mathrm{Ca}}^{\bullet} + 2\,\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\times} + \mathrm{O}_{\mathrm{i}}^{''}$$

Dans le premier cas, c'est un dopage électronique avec perte d'oxygène et libération d'électrons, tandis que dans le deuxième cas, c'est seulement une insertion d'oxygène.

En fait, ces oxydes supraconducteurs ne sont pas stœchiométriques et contiennent un excès d'oxygène compensé par des trous localisés sur les atomes de cuivre, si bien que la première réaction devrait s'écrire :

$$\mathrm{Y_2O_3} + 2\mathrm{h}^{\bullet} \xrightarrow{2\mathrm{CaO}} 2\mathrm{Y}_{\mathrm{Ca}}^{\bullet} + 2\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\times} + 1/2\mathrm{O_2}$$

Les électrons libérés par le départ d'oxygène sont neutralisés par la grande quantité de trous présents dans le système.

Le type de réaction va dépendre de l'atmosphère environnante. En milieu réducteur, il y aura départ ou non-insertion d'oxygène. En milieu oxydant, il y aura insertion d'oxygène. En réalité, à une même température, les deux processus s'effectuent simultanément et leur importance relative dépend de la pression partielle d'oxygène.

Chapitre 9

Énergies de formation et d'ionisation des défauts

- **Objectif** : Montrer au lecteur comment l'énergie de formation des défauts est liée à leur concentration dans un solide. D'autre part, montrer que les défauts de non-stœchiométrie peuvent se représenter dans un diagramme de bandes.
- **Prérequis** :

  1. Énergie réticulaire
  2. Lacunes d'oxygène dans les oxydes déficitaires en oxygène
  3. Diagrammes de bandes des oxydes

Exercice 9.1. Énergie de formation des défauts intrinsèques dans l'oxyde de magnésium

On veut déterminer l'énergie de formation des lacunes atomiques dans le monoxyde de magnésium stœchiométrique. Pour calculer l'énergie réticulaire, on prendra la formule de Born-Landé. On dispose des données suivantes :

– MgO possède la structure NaCl dont la constante de Madelung est égale à 1,745 ;

– les rayons ioniques ont pour valeur : $r(Mg^{2+}) = 86$ pm et $r(O^{2-}) = 121$ pm ;

– la constante diélectrique statique de l'oxyde est $\varepsilon(0) = 8$;

– la permittivité du vide est $\varepsilon_0 = 8{,}854.10^{-12}\ J^{-1}.C^{-2}.m^{-1}$;

– l'incrément n de la relation de Born-Landé est pris égal à 8.

Rappelons la formule de Born-Landé donnant l'expression de l'énergie réticulaire U_R (*Chimie des solides*, p. 98) :

$$U_R = -\frac{NA_M z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left[1 - \frac{1}{n}\right]$$
$$= -\frac{6{,}022.10^{23} \times 1{,}745 \times 2 \times 2 \times 1{,}602.10^{-19}}{4 \times 3{,}1416 \times 8{,}854.10^{-12} \times (86 + 121).10^{-12}}\left[1 - \frac{1}{8}\right]$$

On calcule l'énergie de formation des défauts (rapportée à une entité) à partir de l'énergie réticulaire. La méthode consiste à expulser un ion du réseau et à le faire revenir à la surface du cristal (*Chimie des solides*, p. 366). Le processus de formation d'une lacune cationique, par exemple, peut se décomposer de la manière suivante :

a) On expulse un ion Mg^{2+} du réseau. L'énergie nécessaire à cette expulsion est l'énergie de formation du réseau, changée de signe, rapportée à ce seul cation, soit E_1.

$$E_1 = \frac{A_M z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0\left(r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}}\right)}\left[1 - \frac{1}{n}\right] > 0$$

b) Le cation revient à la surface, ne possédant donc plus que la moitié de ses liaisons. L'énergie correspondant à ce processus est la moitié de l'énergie réticulaire, rapportée à ce seul atome, soit E_2.

$$E_2 = -\left(\frac{1}{2}\right)\frac{A_M z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0(r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}})}\left[1 - \frac{1}{n}\right] < 0$$

c) Mais la disparition de ce cation au sein du cristal provoque une modification de l'environnement de la lacune. Il y a relaxation du réseau et polarisation des ions voisins de cette lacune. L'énergie de polarisation U_{pol} correspond à une diminution de l'énergie du système, soit $E_3 = U_{pol}$, et a pour expression :

$$E_3 = \frac{z_+z_-e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_{Mg^{2+}}}\left[1 - \frac{1}{\varepsilon(0)}\right] < 0$$

L'énergie de formation d'une lacune de magnésium est la somme de ces trois énergies, E_1, E_2 et E_3, soit :

$$E_C = \left(\frac{1}{2}\right)\frac{A_M z_+z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0(r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}})}\left[1 - \frac{1}{n}\right] - \frac{z_+z_-e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_{Mg^{2+}}}\left[1 - \frac{1}{\varepsilon(0)}\right]$$

$$E_C = 2{,}54.10^{-18} - 4{,}68.10^{-18}\ \mathrm{J}$$

$$= -2{,}14.10^{-18}\ \mathrm{J}$$

ou – 1 538 $kJ.mol^{-1}$, rapportée à une mole.
Dans le cas de l'anion, on obtient une relation similaire :

$$E_A = \left(\frac{1}{2}\right)\frac{A_M z_+z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0(r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}})}\left[1 - \frac{1}{n}\right] - \frac{z_+z_-e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_{O^{2-}}}\left[1 - \frac{1}{\varepsilon(0)}\right]$$

$$= 2{,}54.10^{-18} - 3{,}32.10^{-18}\ \mathrm{J}$$

$$= -0{,}78.10^{-18}\ \mathrm{J}$$

$$= -469{,}5\ \mathrm{kJ.mol^{-1}},\ \text{rapportée à une mole.}$$

L'énergie de formation d'une paire de lacunes ou défauts de Schottky est donc de l'ordre de 2 000 $kJ.mol^{-1}$ (≈ 20 eV). C'est en raison de la valeur élevée de l'énergie de polarisation que les défauts peuvent se former. Ceci est dû à la valeur de la constante diélectrique statique qui permet au terme négatif de l'emporter sur le premier terme. Ainsi, dans le cas du dioxyde de titane, la constante diélectrique est de 80, ce qui conduit à la valeur suivante de l'énergie de formation des 3 lacunes, une de titane et deux d'oxygène :

$$914\ \mathrm{kJ.mol^{-1}} + 2 \times 540\ \mathrm{kJ.mol^{-1}} = 1994\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}(< 0)$$

Les défauts se forment encore plus facilement, d'où l'existence de la non-stœchiométrie dans ce dioxyde.

Exercice 9.2. Enthalpie de formation des lacunes anioniques dans TiO_{2-x}

Pour calculer l'enthalpie de formation ΔH_f° des défauts dans TiO_{2-x}, on détermine l'écart à la stœchiométrie x en fonction de la pression partielle d'oxygène $P(O_2)$ à 3 températures : 900 °C, 1000 °C et 1 100 °C. Calculer la valeur de ΔH_f° à partir des résultats réunis dans le tableau suivant :

$\log_{10} P(O_2)$ (atm)	x ($\times 10^4$) (900 °C)	x ($\times 10^4$) (1 000 °C)	x ($\times 10^4$) (1 100 °C)
−5,65			1,2
−6,41			1,9
−8,45			3,3
−9,394			4,7
−9,856			5,6
−10,505			6,8
−13,368			23,6
−10,050		1,5	
−12,200		3,6	
−14,200		7,9	
−12,700	1,6		
−14,700	3,5		
−15,500	4,7		

Les défauts ponctuels responsables du déficit en oxygène de ce composé sont les lacunes d'oxygène doublement ionisées et dont la réaction de formation s'écrit, comme on l'a vu antérieurement :

$$O_O^\times \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e^- + 1/2 O_2(\text{gaz}) \quad \Delta H_{VO}$$

où ΔH_{VO} est l'enthalpie de cette réaction, qui est, par définition, l'enthalpie de formation des lacunes d'oxygène. La constante d'équilibre du couple de transformations liée à cette réaction est :

$$K_I = [V_O^{\bullet\bullet}]\left[e^-\right]^2 P_{O_2}^{1/2}$$

L'écart à la stœchiométrie x est (condition d'électroneutralité) :

$$2\,[V_O^{\bullet\bullet}] = 2x = \left[e^-\right]$$

d'où l'expression de K_I en fonction de l'écart à la stœchiométrie et de la pression d'oxygène :

$$K_I = 4x^3 P_{O_2}^{1/2}$$

La relation de Vant'Hoff (*Chimie des solides*, p. 368), appliquée au couple de transformations ci-dessus, s'écrit :

$$\frac{\mathrm{dLn\,K_I}}{\mathrm{d(1/T)}} = -\frac{\Delta \mathrm{H_{VO}}}{\mathrm{R}}$$

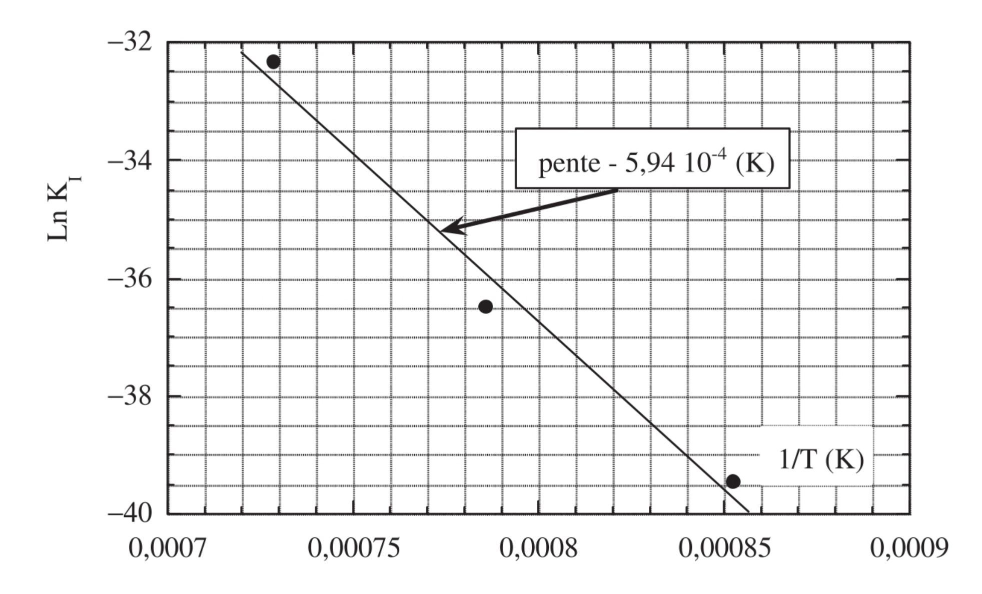
On peut calculer, pour chaque température, la valeur moyenne de K_I, $<K_I>$.

Température	- $\log_{10}$ P(O_2)	x ($\times 10^{-4}$)	- $\log_{10}$ x	K_I	$<K_I>$
900 °C	12,70	1,6	3,79	$7{,}31.10^{-18}$	$7{,}45.10^{-18}$
	14,70	3,5	3,45	$7{,}66.10^{-18}$	
	15,50	4,7	3,33	$7{,}38.10^{-18}$	
1 000 °C	10,05	1,5	3,82	$1{,}27.10^{-16}$	$1{,}43.10^{-16}$
	12,20	3,6	3,44	$1{,}48.10^{-16}$	
	14,20	7,9	3,10	$1{,}56.10^{-16}$	
1 100 °C	5,65	1,2	3,92	$1{,}03.10^{-14}$	$9{,}22.10^{-15}$
	8,45	3,3	3,48	$8{,}56.10^{-15}$	
	9,805	5,6	3,25	$8{,}80.10^{-15}$	

On en déduit l'enthalpie de formation des lacunes, $\Delta H_f = \Delta H_{VO}$, en traçant Ln $<K_I>$ en fonction de 1/T (K). Les valeurs obtenues à partir du tableau précédent sont les suivantes :

T (°C)	1/T (K)	Ln $<K_I>$
900	$8{,}525.10^{-4}$	–39,44
1000	$7{,}855.10^{-4}$	–36,48
1100	$7{,}283.10^{-4}$	–32,32

On trace le graphe Ln$\langle K_I \rangle$ en fonction de 1/T (figure ci-dessous).



La pente de la droite obtenue a pour valeur moyenne – $5{,}94.10^4$ K. En multipliant la valeur de cette pente par – R (cf. la formule précédente), on obtient la valeur de l'enthalpie de formation des lacunes, soit :

$$\Delta H_f = \Delta H_{VO} = -5{,}9.10^4 \text{ K} \times -8{,}314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 490 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On peut aussi utiliser une deuxième méthode : celle-ci consiste à reprendre l'expression du Log de K_I sous la forme (*Chimie des solides*, p. 374) :

$$\text{Ln}\, K_I = \text{Ln}\, 4 + 3\, \text{Ln}\, x + 1/2\, \text{Ln}\, P(O_2)$$

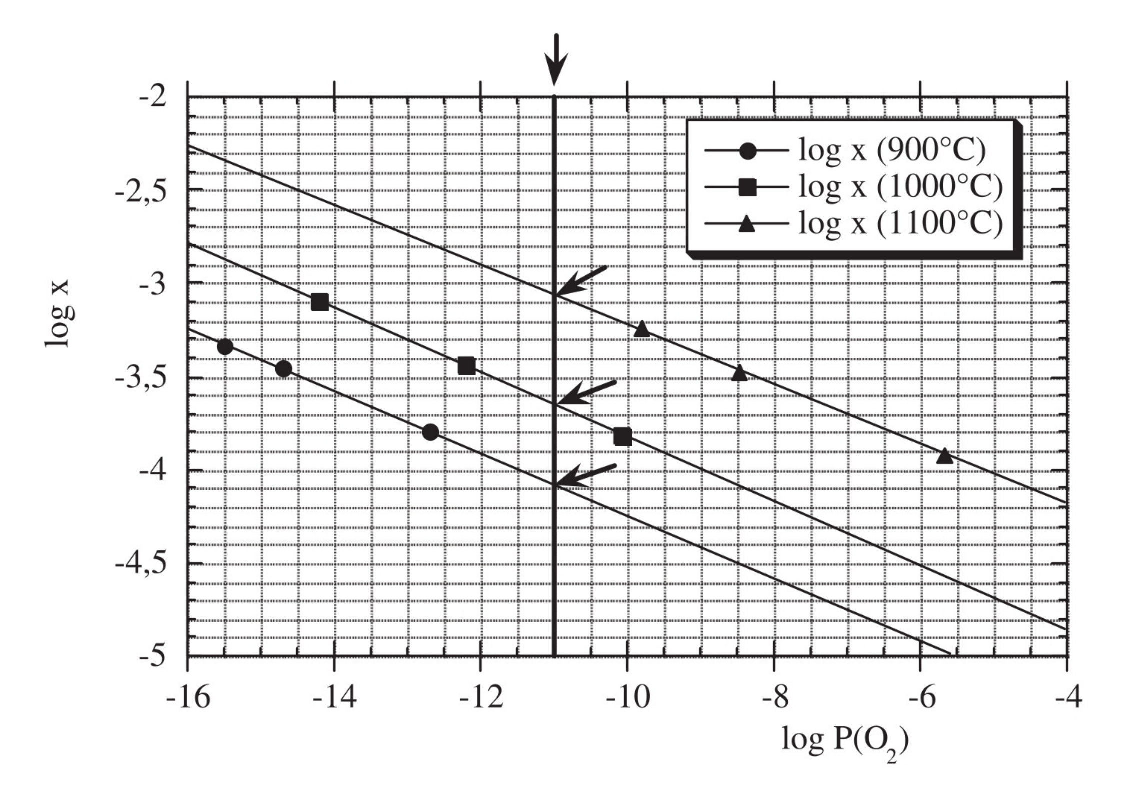
et à la dériver en fonction de 1/T. Il vient :

$$d\,\text{Ln}\, K_I/d(1/T) = 3\, d\,\text{Ln}\, x/d(1/T) + 1/2\, d\,\text{Ln}\, P(O_2)/d\,(1/T) = -\Delta H_{VO}/R$$

Si maintenant on considère le système à différentes températures mais à pression d'oxygène constante, la relation précédente se limite à :

$$d\,\text{Ln}\, K_I/d(1/T) = 3\, d\,\text{Ln}\, x/d(1/T) = -\Delta H_{VO}/R$$

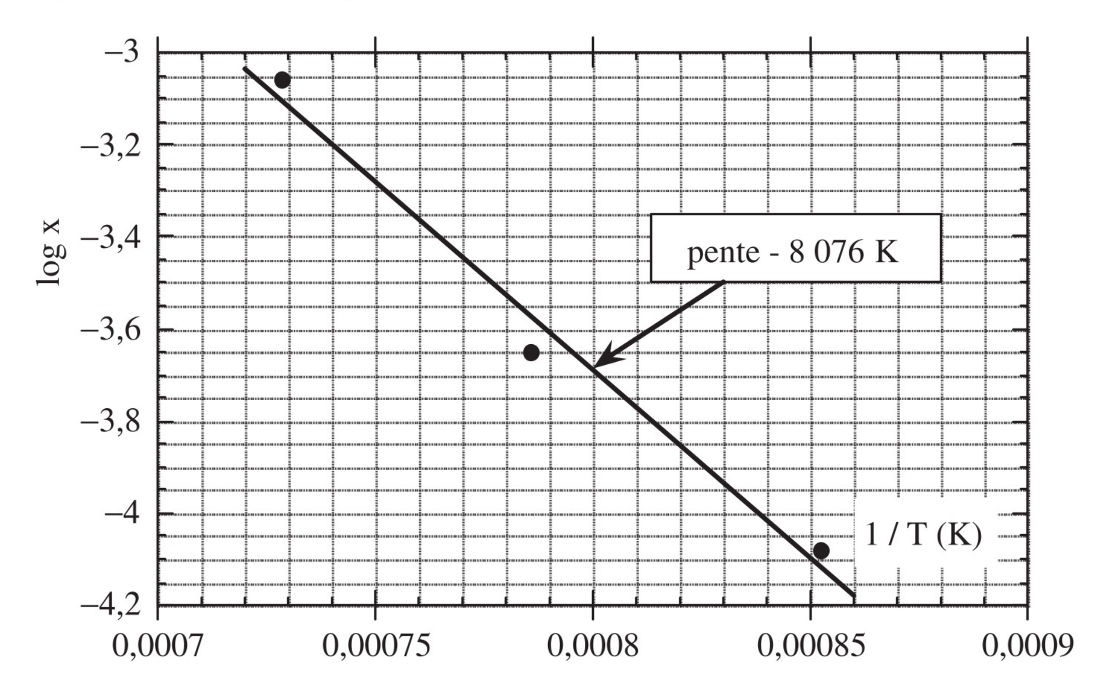
Il suffit de tracer les courbes Ln x en fonction de Ln $P(O_2)$ et de choisir une pression d'oxygène constante, par exemple ici 10^{-11} atmosphère. Nous avons reporté, sur la figure suivante, les grandeurs considérées expérimentales, exprimées en logarithmes décimaux plutôt que népériens.



On obtient ainsi, pour $P(O_2) = 10^{-11}$ atm les valeurs suivantes :

Température (°C)	1/T (K)	$\log_{10}$ x
900	$8{,}525.10^{-4}$	–4,08
1 000	$7{,}855.10^{-4}$	–3,65
1 100	$7{,}283.10^{-4}$	–3,06

En portant alors log x en fonction de 1/T, on obtient une droite dont la pente a pour valeur $-\Delta H_{VO}$ / 3R.



L'enthalpie de formation des lacunes est alors :

$$\begin{aligned}\Delta H_{VO} &= -3\,R \times 2{,}303[d \log x/d(1/T)] \\ &= -3 \times 8{,}31 \times 2{,}303 \times \left(-8{,}076.10^3\right) = 463 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

Cette valeur est un peu différente de la valeur obtenue précédemment (490 kJ.mol^{-1}), plus précise car elle met en œuvre des valeurs moyennes, mais plus proche de la valeur 460 kJ.mol^{-1}, habituellement admise (*Chimie des solides*, Tableau 9.2, p. 376).

Exercice 9.3. Concentration électronique dans le germanium dopé par le phosphore

---

Le germanium est un semi-conducteur dont le gap est égal à 0,665 eV. Calculer le rapport n/N_C, donnant le pourcentage de niveaux occupés dans la bande de conduction à 300 K. Que devient ce rapport lorsque le germanium est dopé avec du phosphore dont le niveau donneur se trouve à 0,01 eV en dessous de la bande de conduction ? Dans le domaine considéré, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est donné par la relation approchée : $n = (N_C N_D/2)^{1/2} \exp(-E_D/2kT)$, où N_D est la concentration en donneurs. On donne, pour le germanium à 300 K : $N_C = 1{,}04.10^{19}$ cm^{-3}. On prendra $N_D = 10^{20}$ cm^{-3}.
Rappel : 1 eV = $1{,}602.10^{-19}$ J.

Dans la bande de conduction d'un semi-conducteur, les électrons ont leur concentration n définie par la relation approchée $n = N_C \exp(-E_g/2\,kT)$, où E_g est l'énergie de gap et N_C la densité d'état effective. Ces n électrons proviennent de la bande de valence, laissant p trous dans celle-ci. Ils vont occuper des niveaux d'énergie dans la bande de conduction et le nombre de niveaux disponibles est la densité d'état effective N_C. Il vient :

$$\begin{aligned} n/N_C &= \exp - \left[0{,}665 \text{ eV} \times 1{,}602.10^{-19} \text{ J}/2 \times 1{,}381.10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \times 300 \text{ K}\right] \\ &= 2{,}7.10^{-6} \end{aligned}$$

La relation utilisée est valable si $E_C - E_F \gg kT$ (E_F est l'énergie de Fermi). On a vu que l'énergie de Fermi représente le potentiel chimique des électrons (*Chimie des solides*, p. 286) et que son expression est de la forme $E_F = E_C + kT \operatorname{Ln} n/N_C$. E_C est l'énergie du bas de la bande de conduction et prise égale à 0, comme énergie de référence. Dans le cas présent, on a :

$$\begin{aligned} E_F &= 0 + kT \operatorname{Ln} 2{,}7.10^{-6} \\ &= \left(1{,}381.10^{-23}/1{,}602.10^{-19}\right) \times 300 \times \operatorname{Ln} 2{,}7.10^{-6} \\ &= -0{,}330 \text{ eV} \end{aligned}$$

Rappelons qu'à zéro Kelvin, le niveau de Fermi d'un semi-conducteur intrinsèque se trouve au milieu de la bande interdite, c'est-à-dire à $-E_g/2 = -0{,}3325$ eV. Nous avons donc bien :

$$\begin{aligned} E_C - E_F &= 0 - (-0{,}330 \text{ eV} \times 1{,}602.10^{-19}) \\ &= 5{,}32.10^{-20} \gg kT = 1{,}38.10^{-23} \times 300 = 4{,}14.10^{-21}. \end{aligned}$$

À 600 °C, le rapport n/N_C est égal $1{,}6.10^{-3}$. Le matériau est beaucoup plus conducteur. À la température considérée (300 °C), la concentration en élec-

trons est :

$$\begin{aligned} n &= N_C \times 2{,}7.10^{-6} \\ &= 1{,}04.10^{19}\ \text{cm}^{-3} \times 2{,}7.10^{-6} \\ &= 2{,}8.10^{13}\ \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

Le nombre de trous dans la bande de valence est égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction. Ils participent à la conduction mais leur mobilité (1 900 cm^2.V^{-1}.s^{-1}) est plus faible que celle des électrons (3 900 cm^2.V^{-1}.s^{-1}).

Dans le cas du dopage par le phosphore, le niveau donneur se trouve à –0,01 eV de la bande de conduction et non à –0,665 eV. Les électrons qui s'y trouvent localisés sont plus facilement excités thermiquement. On a :

$$n = (N_C N_D/2)^{1/2} \exp(-E_D/2kT)$$

d'où :

$$\begin{aligned} n &= \left[1{,}04.10^{19} \times 10^{20}\right]^{1/2} \times \exp\left(-0{,}01 \times 1{,}602.10^{-19}/2 \times 1{,}381.10^{-23} \times 300\right) \\ &= 8{,}4.10^{19}\ \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

On voit que presque tous les niveaux donneurs (84 %) ont libéré leurs électrons dans la bande de conduction.

Exercice 9.4. Ionisation des défauts dans le dioxyde de titane

On veut déterminer, à 1 100 °C, la concentration des différents défauts dans le dioxyde de titane TiO_{2-x} en fonction de l'écart à la stœchiométrie x.

1°) Les énergies d'ionisation des lacunes d'oxygène dans TiO_2 sont estimées à 0,35 eV pour $V_O^\times$ et 0,55 eV pour $V_O^\bullet$. En déduire les valeurs des constantes K_a et K_b pour les équilibres :

$$V_O^\times = V_O^\bullet + e' \qquad (a)$$

et

$$V_O^\bullet = V_O^{\bullet\bullet} + e' \qquad (b)$$

On exprimera les concentrations [ ] en fractions molaires ou en nombre d'entités par cm^3.

2°) Au voisinage de la stœchiométrie, il s'établit un équilibre :

$$O_O^\times = V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + 1/2O_2 \qquad (I)$$

avec $K_I = 10^{-14}$ si les concentrations sont exprimées en fractions molaires et les pressions d'oxygène en atm.

a) Calculer la constante K_{II} de l'équilibre II : $O_O^\times = V_O^\bullet + e' + 1/2O_2$ à partir de K_I et K_b.

b) Écrire la condition générale d'électroneutralité. En déduire la relation entre la concentration des électrons $n = [e']$ et les constantes K_I, K_{II} et la pression d'oxygène. Calculer n pour les valeurs de $P_{O_2} = 10^{-4}$, 10^{-6}, 10^{-8}, 10^{-10}, 10^{-12} et 10^{-14} atm. En déduire, pour ces valeurs de P_{O_2}, les valeurs de x et des concentrations des différents types de lacunes. Tracer $\log_{10}$ ([ ], x, n) = f($\log_{10} P_{O_2}$) ainsi que l'évolution du niveau de Fermi E_F avec x.

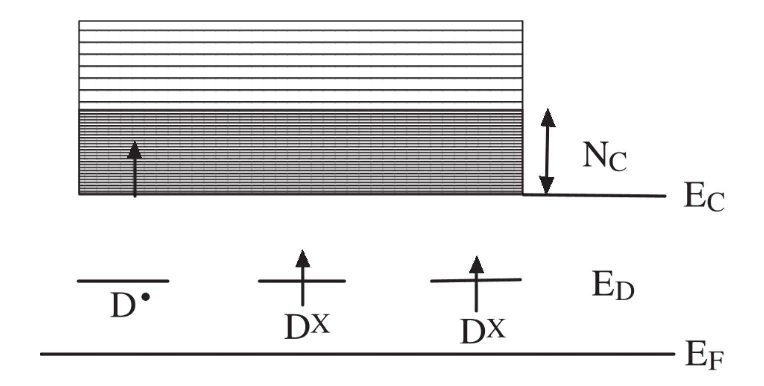
3°) On a négligé la concentration des porteurs de charge intrinsèques. Est-ce valable ?

Données : densité d'états effective : $N_C \approx N_V = 109.10^{15}\ T^{3/2}\ cm^{-3}$ (T en kelvin)
volume molaire de TiO_2 : $v = 18{,}75\ cm^3.mol^{-1}$
énergie de gap : $E_g = 3$ eV

1°) Considérons un défaut $D^{\times}$ donneur d'électron selon le processus :

$$D^{\times} \rightarrow D^{\bullet} + e^{-}$$

Cette entité peut être une lacune d'oxygène neutre, piégeant 2 électrons, ou une lacune une fois ionisée avec un seul électron localisé.





Les grandeurs considérées sont portées sur la figure ci-dessus. Les défauts ont une énergie E_D située dans la bande interdite. Lorsqu'un défaut est ionisé, son électron est expulsé dans la bande de conduction du cation, allant occuper un état parmi les N_C états potentiels de cette bande. Les n électrons occupant ces états vont définir le niveau de Fermi, d'énergie E_F, qui varie avec n. La constante d'équilibre liée à l'ionisation des donneurs est :

$$K_D = \frac{[D^{\bullet}]\,n}{[D^{\times}]}$$

Si le nombre total de donneurs est N_D, la concentration des donneurs ionisés est :

$$[D^{\bullet}] = N_D - [D]$$

et la constante d'équilibre peut se réécrire :

$$K_D = \frac{\left(1 - \frac{[D]}{N_D}\right) n}{\frac{[D]}{N_D}}$$

Si l'énergie des états donneurs est E_D et si la concentration des électrons localisés sur ces N_D états est [D], on a (relation 6.10, *Chimie des solides*, p. 286) :

$$[D] = N_D \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)}$$

On peut déduire de cette relation le rapport $[D]/N_D$, que l'on porte dans l'expression de K_D. Si maintenant on exprime n sous sa forme approchée dans un semi-conducteur non dégénéré :

$$n = N_C \exp - (E_C - E_F)/kT$$

L'expression de K_D devient :

$$K_D = N_C \exp - (E_C - E_D)/kT$$

Sachant que $E_C = 0$, par convention, on a, en posant $(E_C - E_D) = -E_d$ pour tout donneur :

$$K_D = N_C \exp -E_d/kT$$

$$V_O^{\times} \rightarrow V_O^{\bullet} + e^- \qquad K_a = \frac{[V_O^{\bullet}]\, n}{[V_O^{\times}]}$$

- Lacunes d'oxygène une fois ionisées : $[D] = [V^{\times}{}_O]$:
  La constante peut s'écrire :

$$K_a = N_C \exp - E_a/kT$$

où E_a est exprimée en eV. Il vient alors :

$$\frac{E_a}{kT} = \frac{0{,}35 \times 1{,}6.10^{-19}}{1{,}38.10^{-23} \times 1373} = 2{,}955$$

La densité d'états, ramenée au nombre d'états par mole, est :

$$N'_C = \left[109.10^{15} \times (1373)^{3/2}\right] \times 18{,}75 = 1{,}023.10^{23} \text{ par mole.}$$

Les concentrations étant exprimées en fraction molaire, la densité d'états effective devient :

$$N''_C = 1{,}03.10^{23}/6{,}02.10^{23} = 0{,}173$$

La constante d'équilibre est alors :

$$K_a = 0{,}173 \exp(-2{,}955) = 9.10^{-3}$$

- Lacunes d'oxygène doublement ionisées : [D] = [$V^{\bullet}{}_{O}$] :
  La valeur de la constante est :

$$V_O^{\bullet} \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + e^- \qquad K_b = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}]\,n}{[V_O^{\bullet}]}$$

$$K_b = 0{,}173 \times \exp - \frac{0{,}55 \times 1{,}6.10^{-19}}{1{,}38.10^{-23} \times 1373} = 0{,}0017$$

2°) Au voisinage de la stœchiométrie, comme on l'a montré (*Chimie des solides*, p. 299), les lacunes doublement ionisées apparaissent directement :

$$O_O^{\times} \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2\,e^- + 1/2O_2(\text{gaz})$$

avec la constante :

$$K_I = [V_O^{\bullet\bullet}]\,n^2 P_{O_2}^{1/2}$$

Puis, lorsque l'écart à la stœchiométrie augmente, les lacunes simplement ionisées apparaissent suivant la réaction :

$$O_O^{\times} \rightarrow V_O^{\bullet} + e^- + 1/2O_2(\text{gaz})$$

avec la constante :

$$K_{II} = [V_O^{\bullet}]\,n\,P_{O_2}^{1/2}$$

La répartition des lacunes doublement ou simplement ionisées peut être déterminée à partir de la condition d'électroneutralité :

$$n = [V_O^{\bullet}] + 2\,[V_O^{\bullet\bullet}]$$

On obtient, à partir des différentes constantes :

$$K_b = K_I/K_{II} \quad \text{d'où} \quad K_{II} = 10^{-14}/0{,}0017 = 6.10^{-12}$$

En exprimant chacune des concentrations en fonction des constantes d'équilibre et en les portant dans la relation d'électroneutralité, on obtient une équation du troisième degré :

$$n = \frac{K_{II}}{n} P_{O_2}^{-1/2} + 2\frac{K_I}{n^2} P_{O_2}^{-1/2}$$

soit :

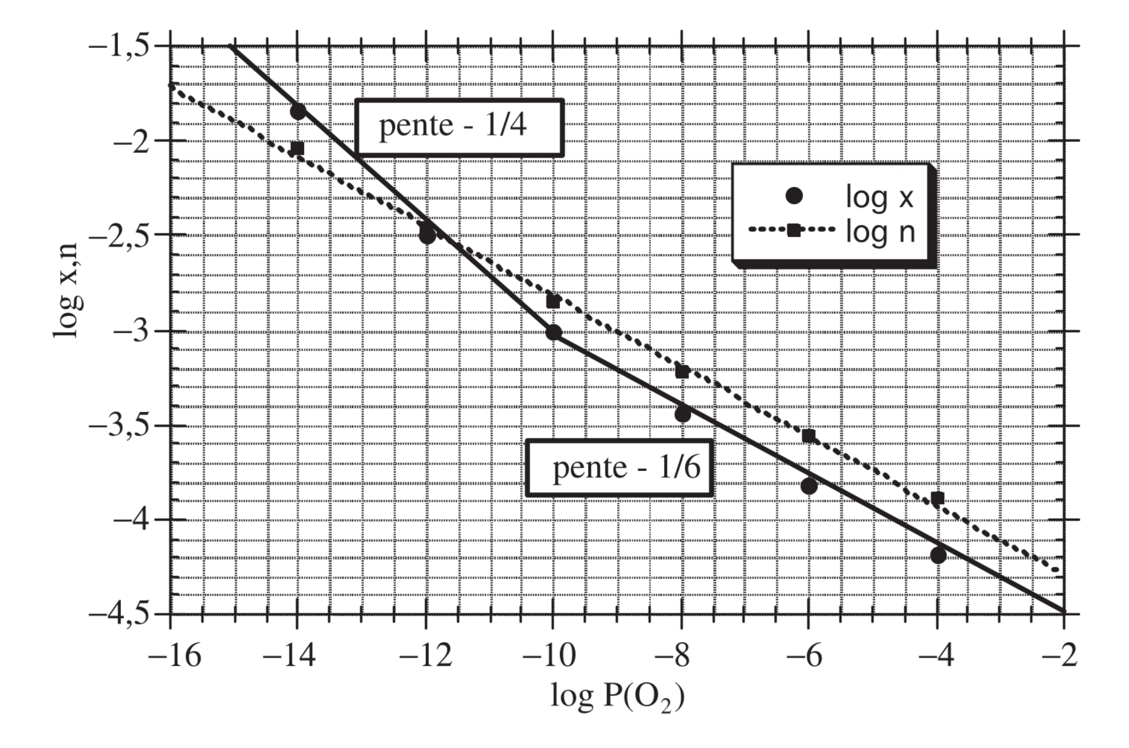
$$n^3 - \left(K_{II} P_{O_2}^{-1/2}\right) n + 2K_I P_{O_2}^{-1/2} = 0$$

Il suffit alors de résoudre cette équation sous la forme classique $x^3+px+q=0$ et de déterminer les différentes concentrations à partir des valeurs de n exprimées

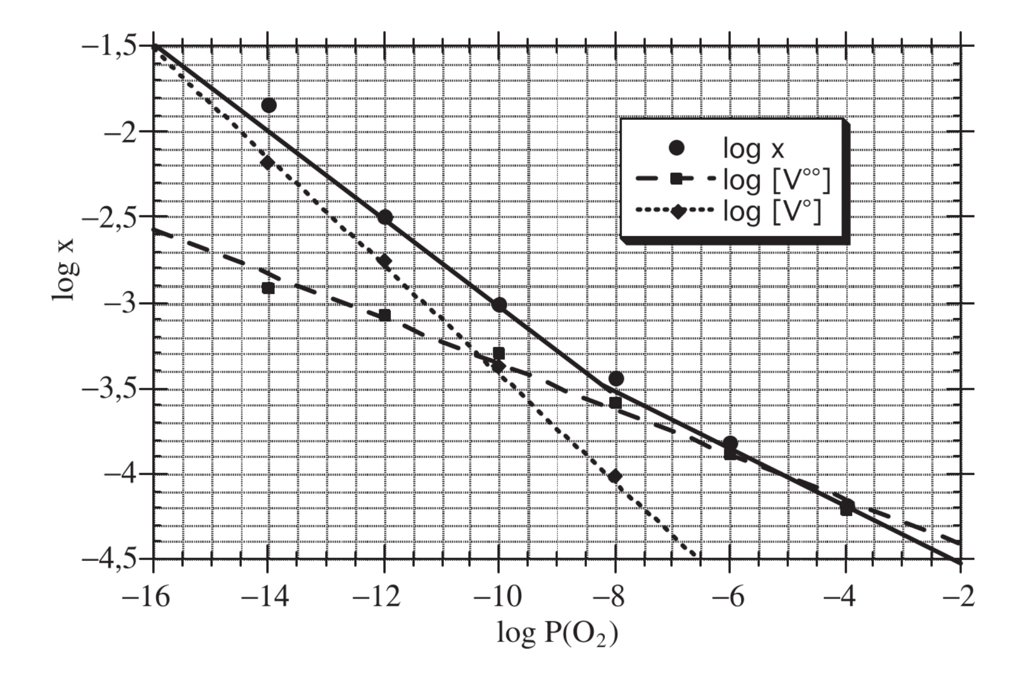
précédemment, l'écart à la stœchiométrie étant x = [V°°] + [V°]. Les valeurs obtenues sont réunies dans le tableau suivant :

log $P(O_2)$	log n	[V°°]	log [V°°]	[V°]	log [V°]	log x	E_F (eV)
–4	–3,89	$6{,}65.10^{-5}$	–4,21	$4{,}7.10^{-6}$	–5,33	–4,18	–0,85
–6	–3,55	$1{,}29.10^{-4}$	–3,89	$2{,}1.10^{-5}$	–4,67	–3,82	–0,758
–8	–3,21	$2{,}63.10^{-4}$	–3,58	$9{,}8.10^{-5}$	–4,01	–3,44	–0,66
–10	–2,85	5.10^{-4}	–3,30	$4{,}26.10^{-4}$ ≈ [V°°]	–3,37	–3,00	–0,56
–12	–2,46	$8{,}5.10^{-4}$	–3,07	$7{,}7.10^{-3}$	–2,76	–2,49	–0,46
–14	–2,04	$1{,}2.10^{-3}$	–2,91	$6{,}6.10^{-3}$	–2,18	–1,84	–0,347

On a reporté, sur la figure suivante, le logarithme décimal des concentrations des défauts ionisés et le logarithme décimal de la concentration électronique, en fonction du logarithme de la pression d'oxygène. Pour les pressions d'oxygène supérieures à 10^{-10} atmosphère, la pente de –1/6 de la droite log x = f(log PO_2) montre que ce sont les lacunes d'oxygène doublement ionisées qui sont les défauts majoritaires. Pour les pressions plus basses, la pente de $-1/4$ caractérise les lacunes simplement ionisées. La concentration électronique est représentée par une courbe, très proche d'une droite.



On peut alors représenter (figure suivante) l'évolution respective des concentrations des deux types de défauts explicitant ce type de comportement.



La position du niveau de Fermi E_F est directement liée à la concentration en défauts. On peut calculer sa valeur à partir de la relation 6.13 (*Chimie des solides*, p. 287) :

$$E_F = E_C + kT \log n/N_C$$

Les valeurs sont reportées dans le tableau précédent et sur la figure suivante. La position des niveaux donneurs par rapport au niveau de Fermi influence directement la nature des lacunes anioniques, comme cela a été longuement discuté (*Chimie des solides*, chapitre 9). On peut résumer ce qui a été dit :

– Si $E_F = E_{d2} = E_b = -0{,}55$ eV

$$[V^{\circ\circ}] = [V^{\circ}]$$

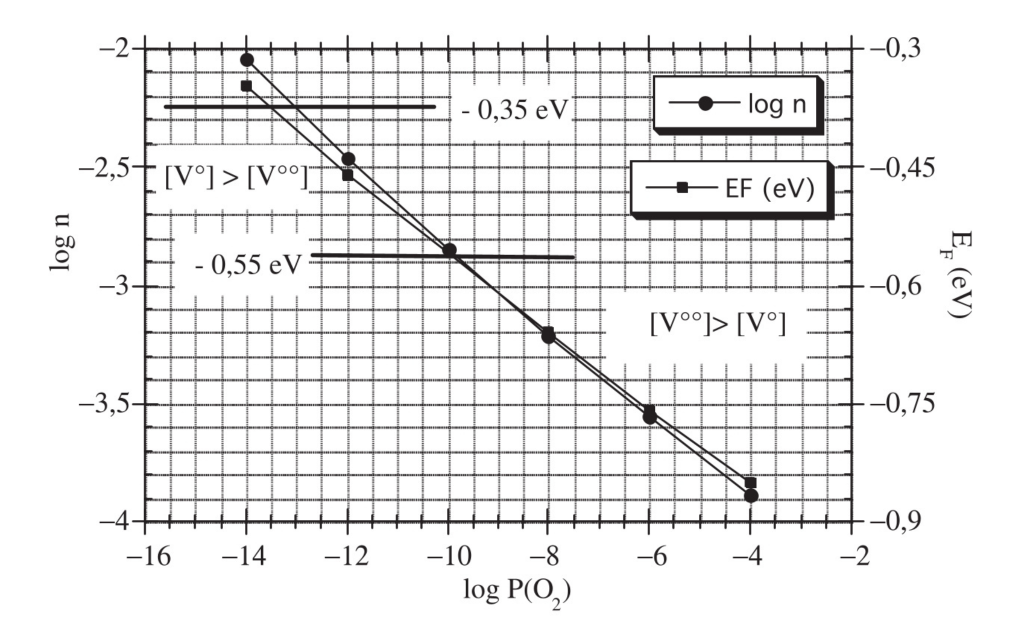
– Si $E_F < E_{d2} = E_b = -0{,}55$ eV

$$[V^{\circ\circ}] \gg [V^{\circ}]$$

– Si $E_F > E_{d2} = E_b = -0{,}55$ eV

$$[V^{\circ\circ}] \ll [V^{\circ}]$$

En toute rigueur, pour les pressions plus basses, il faudrait considérer les lacunes neutres, c'est-à-dire ayant piégé deux électrons, mais d'autres types d'analyse (microscopie électronique) suggèrent plutôt la présence de cations interstitiels avec leur mise en ordre pour donner des plans de cisaillement cristallographique (*Chimie des solides*, p. 316-317).



3°) Le fait de porter le dioxyde de titane à haute température devrait faire apparaître des porteurs de charge par ionisation intrinsèque ; la concentration en électrons est alors simplement définie par $n = N_C \exp - (Eg/2kT)$, d'où :

$$\begin{aligned} n &= (109\ 10^{15} \times 1373^{3/2} \times \exp\left[-\left(3 \times 1{,}6.10^{-19}\right)/2 \times 1{,}38.10^{-23} \times 1\,373\right] \\ &= 5{,}54.10^{21} \exp -12{,}66 \\ &= 1{,}76.10^{16}\ \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

On voit que cette concentration électronique (identique à celle des trous à la stœchiométrie) est négligeable devant celle des électrons engendrés par la formation des lacunes d'oxygène, d'autant plus que l'ionisation intrinsèque rétrograde en présence de ces électrons de réduction.

Chapitre 10

Notions de thermodynamique des phénomènes irréversibles

- **Objectif** : Le chapitre 10 a pour objectif de fournir aux lecteurs les bases de la thermodynamique des phénomènes irréversibles. C'est un domaine relativement ardu pour des étudiants de licence-master et les deux exercices proposés sont en fait des applications pour illustrer ce domaine de la physico-chimie.

Exercice 10.1. Expressions de la loi d'Ohm

Montrer que les deux expressions de la loi d'Ohm, $V = Ri$ et $J_e = -\sigma\nabla\Phi$, sont équivalentes.

L'expression $V = Ri$ donne la différence de potentiel V, exprimée en volt(s), aux bornes d'un circuit de résistance R, exprimée en ohm(s), et parcouru par un courant d'intensité i, exprimée en ampère(s).

La densité de courant J_e représente un flux de charges et s'exprime en ampères.cm^{-2}, c'est-à-dire en C.cm^{-2}.s^{-1}. Le gradient de potentiel électrostatique, $\nabla\Phi$, s'exprime en V.cm^{-1} et peut se mettre sous la forme V/l, où l est la distance séparant les deux points entre lesquels on mesure la différence de potentiel. La constante σ, exprimée en ohm^{-1}.cm^{-1}, est la conductivité électrique, inverse de la résistivité électrique ρ, exprimée en ohm.cm. Le gradient $\nabla\Phi$ est équivalent à $-V/l$. On peut écrire le flux sous la forme : $J_e = V/(\rho \times l)$.

D'autre part, la résistance R d'un conducteur de longueur l et de section S est reliée à sa résistivité par la relation : $R = \rho \times (l/S)$. Si l'on écrit la première expression sous la forme :

$$i \text{ (ampère)} = V(\text{volt})/R \text{ (ohm)}$$

c'est-à-dire :

$$= V \times S \text{ (cm}^2)/l \text{ (cm)} \times \rho$$

on obtient :

$$i \text{ (ampère)}/S \text{ (cm}^2) = \sigma \times V(\text{volt})/l \text{ (cm)}$$

On a donc bien :

$$i/S \equiv J_e = -\sigma\nabla\Phi$$

Exercice 10.2. Loi de Fourier et cœfficients phénoménologiques

---

Donner la relation entre le coefficient de diffusion thermique K de la loi de Fourier et les coefficients phénoménologiques L_{ii} et L_{ik}. Pour cela, on exprimera les équations du flux de chaleur J_q et du flux de charges électroniques J_e, et on supposera que le solide, soumis à un gradient thermique ∇T, n'est parcouru par aucun courant électrique.

La loi de Fourier a pour expression :

$$J_q = -K\nabla T$$

Les équations phénoménologiques du flux de chaleur et du flux de charges électriques s'écrivent respectivement :

$$J_q = L_{qq}\nabla T + L_{qe}\nabla \Phi$$

et

$$J_e = L_{ee}\nabla \Phi + L_{eq}\nabla T$$

Si le courant électrique est nul, on a :

$$J_e = L_{ee}\nabla \Phi + L_{eq}\nabla T = 0$$

On peut alors exprimer le gradient de potentiel électrostatique en fonction du gradient de température :

$$\nabla \Phi = -(L_{eq}/L_{ee})\nabla T$$

Cela signifie que, lorsqu'on soumet un solide à un gradient thermique ∇T, il y a apparition d'un gradient de potentiel électrostatique. En portant cette expression de $\nabla \Phi$ dans l'équation représentant le flux de chaleur, il vient :

$$J_q = L_{qq}\nabla T - L_{qe}(L_{eq}/L_{ee})\nabla T$$

d'où :

$$J_q = [L_{qq} - L_{qe}\,(L_{eq}/L_{ee})]\,\nabla T$$

En identifiant les coefficients de ∇T dans l'expression précédente et dans la formule de Fourier, on obtient :

$$K = L_{qq} - L_{qe}(L_{eq}/L_{ee})$$

Chapitre 11

Transport de matière. Diffusion chimique

- **Objectif** : Entraîner le lecteur à manipuler les coefficients de diffusion. La diffusion chimique est un aspect fondamental de la cinétique à l'état solide. Les exercices proposés permettent soit d'estimer le temps nécessaire pour atteindre un état d'équilibre, soit de déterminer un coefficient de diffusion à partir d'un état d'équilibre.
- **Prérequis** :
  1. Lois de Fick
  2. Coefficient de diffusion

Exercice 11.1. Auto-diffusion dans le nickel

La surface d'une feuille de nickel contient 50 % de nickel radioactif ^{63}Ni*. À une distance de 4.10^{-6} m de la surface, le rapport des concentrations est [Ni*]/[Ni] = 48/52. On supposera que le gradient de concentration est linéaire. Les mesures montrent que le coefficient d'autodiffusion du nickel dans le nickel est $1{,}6.10^{-9}$ $cm^2.s^{-1}$ à 1 000 °C. Déterminer le flux d'atomes de Ni*, à cette température, à travers un plan situé à 2.10^{-6} m de la surface. Le paramètre de réseau du nickel est 360 pm à 1 000 °C et il y a 4 atomes par maille.

À la surface de la feuille de nickel, la concentration en ^{63}Ni* est C_1, donnée par la relation :

$$C_1 = \frac{(4\text{Ni/maille})(0{,}50\,^{63}\text{Ni}^*/\text{Ni})}{(3{,}6.10^{-8}\text{cm})^3/\text{maille}} = 4{,}29.10^{22}\,\text{atomes de }^{63}\text{Ni/cm}^3$$

À la distance considérée, la concentration en ^{63}Ni* est C_2, telle que :

$$C_2 = \frac{(4\text{Ni/maille})(0{,}48\,^{63}\text{Ni}^*/\text{Ni})}{(3{,}6.10^{-8}\text{cm})^3/\text{maille}} = 4{,}12.10^{22}\,\text{atomes de }^{63}\text{Ni/cm}^3$$

Le flux est alors :

$$\begin{aligned} J &= -D\frac{dC}{dx} = -\frac{D(C_2 - C_1)}{x_2 - x_1} \\ &= \frac{-(1{,}6.10^{-9}\,\text{cm}^2.\text{s}^{-1})(4{,}12 - 4{,}29)(10^{22}\,\text{atomes de }^{63}\text{Ni}^*/\text{cm}^3)}{4.10^{-4}\,\text{cm}} \\ &= 0{,}7.10^{16}\text{ atomes de}^{63}\text{Ni}*/\text{cm}^2\text{s}. \end{aligned}$$

Ce flux correspond approximativement au passage de 9 atomes par maille et par seconde.

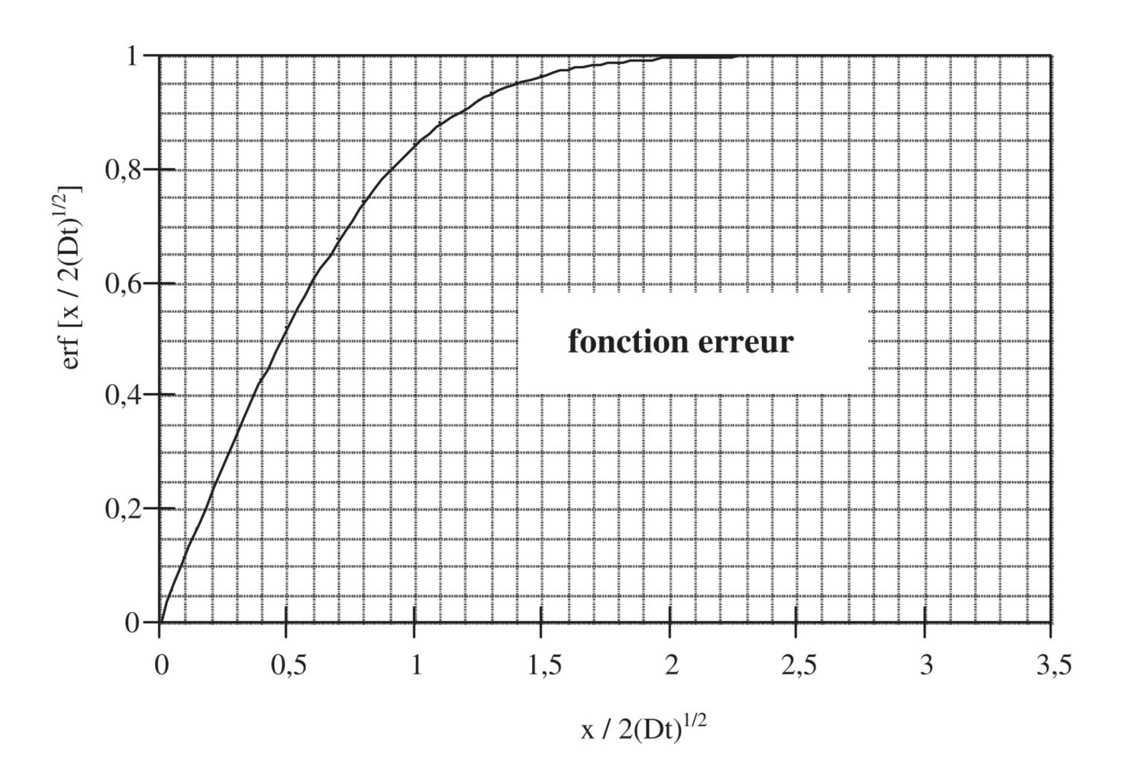
Exercice 11.2. Vitesse de diffusion du carbone dans l'acier

Considérons une lame d'acier dont la concentration en carbone est $C_0 =$ 0,1 % en masse. Cette lame est exposée, à 1 000 °C, à une atmosphère (H_2/CH_4) carburante qui maintient la surface de la lame à une concentration $C_1 = 0{,}93$ % en carbone. Donner l'allure du profil de la concentration en carbone C_z à une distance z de la surface (z = 0), après 10 et 100 minutes de réaction. À cette température de 1 000 °C, le coefficient de diffusion du carbone est $D = 0{,}31.10^{-6}$ cm^2.s^{-1}. La solution de l'équation de Fick (*Chimie des solides*, p. 418) est donnée par la formule suivante :

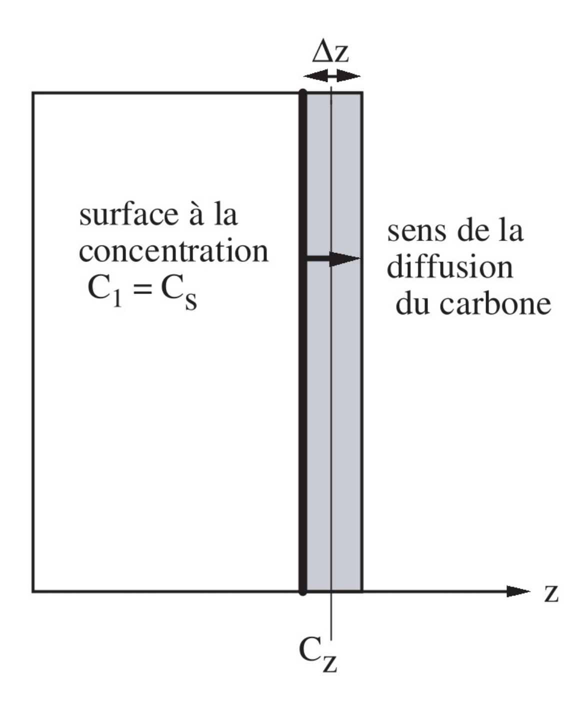
$$\frac{C_1 - C_z}{C_1 - C_0} = \text{erf}\left[\frac{z}{2\,(Dt)^{1/2}}\right]$$

Pour déterminer ces profils, on opère de deux manières différentes :

- Après 10 minutes de réaction, calculer C(z) pour $z/2(Dt)^{1/2} = 2$, 1, 0,5 et 0.
- Après 100 minutes de réaction, calculer C(z) pour z = 0,2, 0,1, 0,05 et 0.



Les conditions expérimentales correspondent à un milieu semi-fini dont la surface est maintenue à une composition constante C_1(*Chimie des solides*, p. 421).



Initialement, la plaque d'acier contient du carbone dont la concentration est $C_0 = 0{,}1$ %. Cette plaque est soumise à une atmosphère hydrogène-méthane carburante, telle que la concentration en carbone soit égale à 0,93 %. Le carbone diffuse de la surface vers l'intérieur de la plaque. À la distance z de la surface, à un instant t, la concentration du carbone devient C_z. Des analyses, faites suivant des coupes perpendiculaires à la direction de diffusion, permettent de tracer les graphes C(z,t), appelés profils de diffusion. À partir de la solution de l'équation de Fick, exprimée pour cette géométrie et ces conditions expérimentales, on obtient :

$$C_z = C_s - (C_s - C_0)\,\mathrm{erf}\left(z/2\sqrt{Dt}\right)$$

où erf est la fonction erreur.

• Après 10 minutes de diffusion, soit 600 secondes, on a :

$$Dt = 0{,}31.10^{-6}\ \mathrm{cm^2.s^{-1}} \times 600\ \mathrm{s} = 1{,}86.10^{-4}\ \mathrm{cm^2} \quad \text{et} \quad \sqrt{Dt} = 0{,}0136\ \mathrm{cm}$$

On calcule alors, pour les différentes valeurs de $z/2\sqrt{Dt}$, les concentrations C_z reportées dans le tableau suivant :

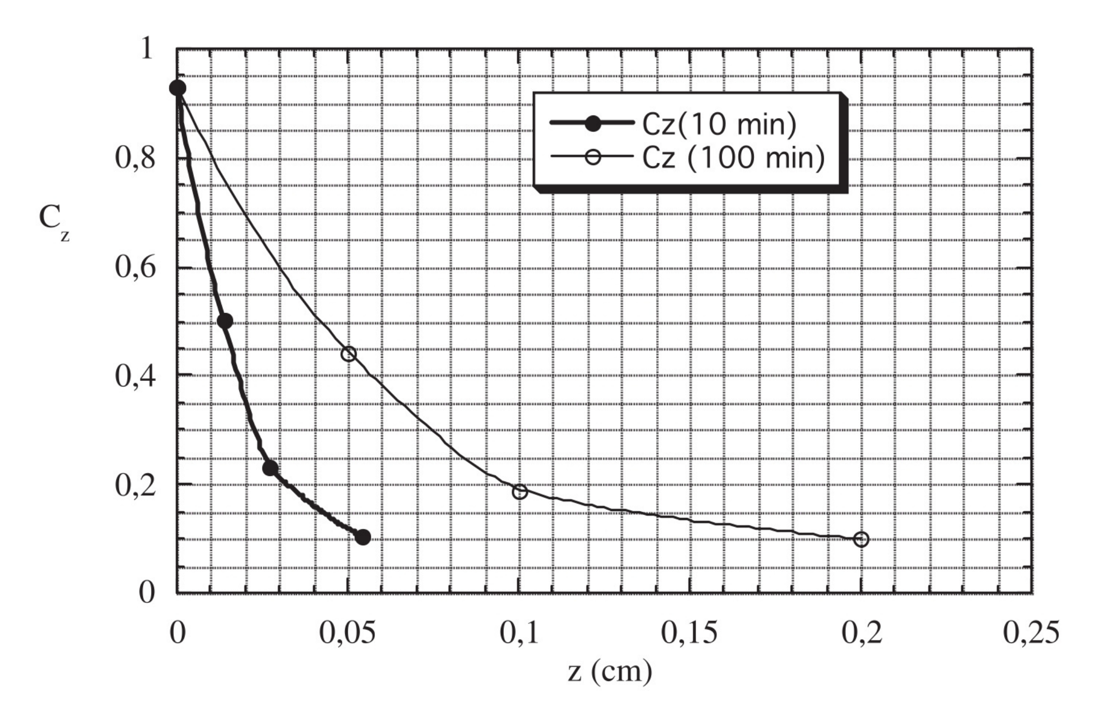
$z/2\sqrt{Dt} = R$	$\mathrm{erf}(z/2\sqrt{Dt})$	$z = 2R\sqrt{Dt}$ (cm)	C_z
2	0,995	0,0541	0,104
1	0,843	0,0272	0,23
0,5	0,516	0,0136	0,501
0	0	0	0,93

• Après 100 minutes ou 6 000 secondes, on a Dt = 1,86.10^{-3} cm^2 et $\sqrt{Dt}$ = 0,0431 cm. À partir des valeurs de z choisies, on peut alors calculer Cz (tableau suivant) :

z	z/2 $\sqrt{Dt}$ = R	erf (R)	C_z
0,20	2,32	≈ 1	0,1
0,10	1,16*	0,894*	0,187
0,05	0,58*	0,586*	0,443
0	0	0	0,93

*valeurs interpolées sur le graphe de la fonction erreur.

Traçons les deux profils de diffusion.

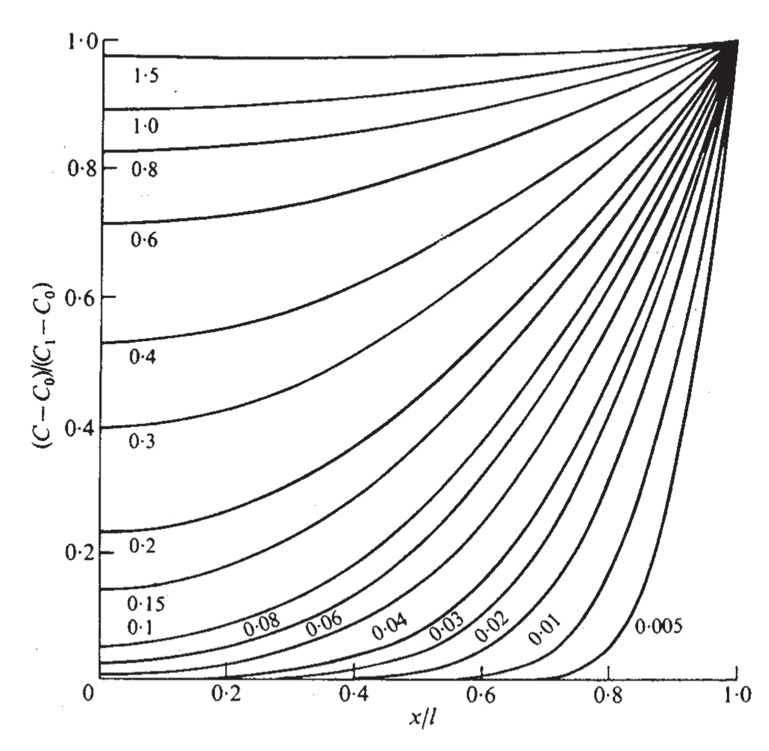


Exercice 11.3. Détermination du coefficient de diffusion du carbone dans l'acier

On considère une lame d'acier d'épaisseur 2 $l = 0{,}1$ cm. La concentration initiale en carbone est $C_0 = 0{,}1$ %. Cette lame d'acier est soumise à une atmosphère CH_4/H_2 de composition constante, correspondant à un pourcentage en carbone $C_1 = 0{,}93$ %. La concentration en carbone $C = C(x, t)$ en un point x compris entre $-l$ et $+ l$, au temps t, peut être obtenue à partir des abaques suivantes, établies à partir de la résolution de la seconde équation de Fick, donnant le rapport $(C - C_0)/(C_1 - C_0)$ en fonction de x $/l$ pour différentes valeurs de Dt/l^2.

1°) Sachant qu'après 30 minutes de réaction, la concentration en un point situé à $l/2$ de la surface est égale à $(C_1 + C_0)/2$, estimer le coefficient de diffusion du carbone dans cet acier.

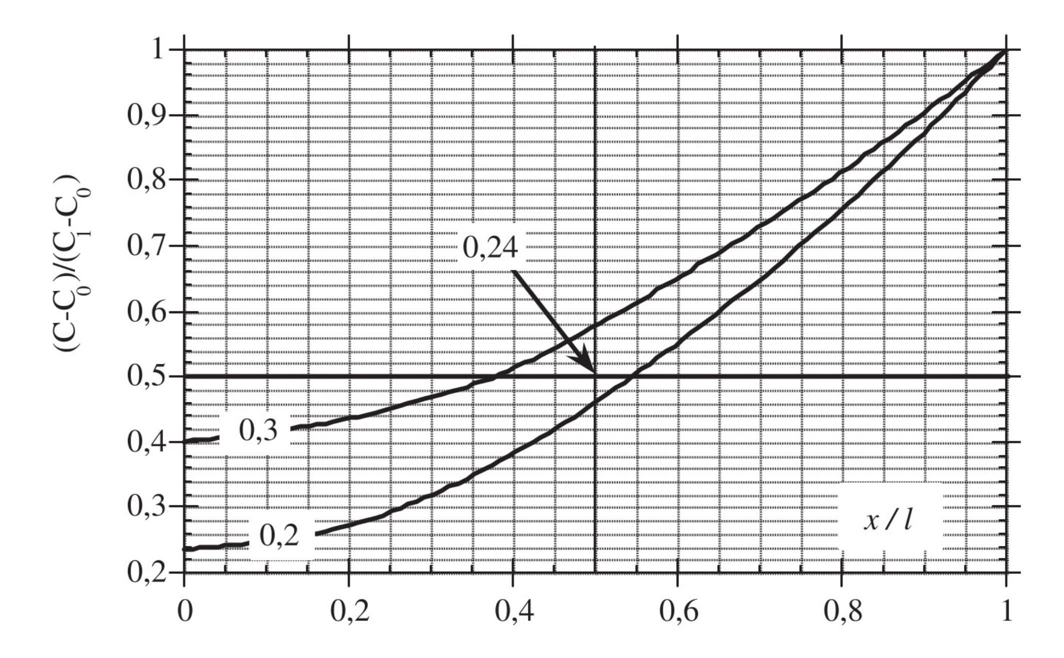
2°) Après combien de temps le même résultat sera-t-il obtenu pour une plaque de 1 cm d'épaisseur ?



Répartition des concentrations, pour différents temps, dans une lame d'épaisseur $-l < x < +l$, avec une concentration initiale C_0 et une concentration en surface C_1. Les nombres associés à chaque courbe représentent les valeurs de Dt/l^2.

Le cas considéré est celui de la diffusion dans une fine feuille d'épaisseur $2l$. (*Chimie des solides*, p. 427 et figure 11.12, p. 428). La diffusion se fait suivant la direction Oz. La concentration en surface, C_l, est maintenue constante sur les deux faces, contrairement à l'exemple précédent. Les plans parallèles à la surface de la lame sont des plans d'isocomposition.

1°) Après 30 minutes (= 1 800 secondes), la concentration en un point situé à $z = x = l/2$ de la surface est $C = (C_1 - C_0)/2$. Les solutions de l'équation de Fick pour cette géométrie et ces conditions de diffusion sont données sous forme d'abaques. Ce sont des courbes $(C - C_0)/(C_1 - C_0)$ fonction de x/l, chacune des courbes correspondant à une valeur de Dt/l^2. Dans le cas présent, on a $[(C_1 - C_0)/2] - C_0/(C_1 - C_0) = 0{,}5$ pour $x\ /\ l = 0{,}5$. Le point de coordonnées (0,5 – 0,5), reporté sur le réseau d'abaques, se trouve entre les courbes correspondant à $Dt/l^2 = 0{,}2$ et 0,3. On peut estimer, comme on peut le voir sur la figure où l'on a reporté ces deux courbes, que $Dt/l^2 = 0{,}24$.



À partir de cette valeur, on obtient le coefficient de diffusion $D = 0{,}24 \times l^2/t$, soit :

$$D = 0{,}24 \times (0{,}1/2)^2/1\,800 = 3{,}3.10^{-7}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$$

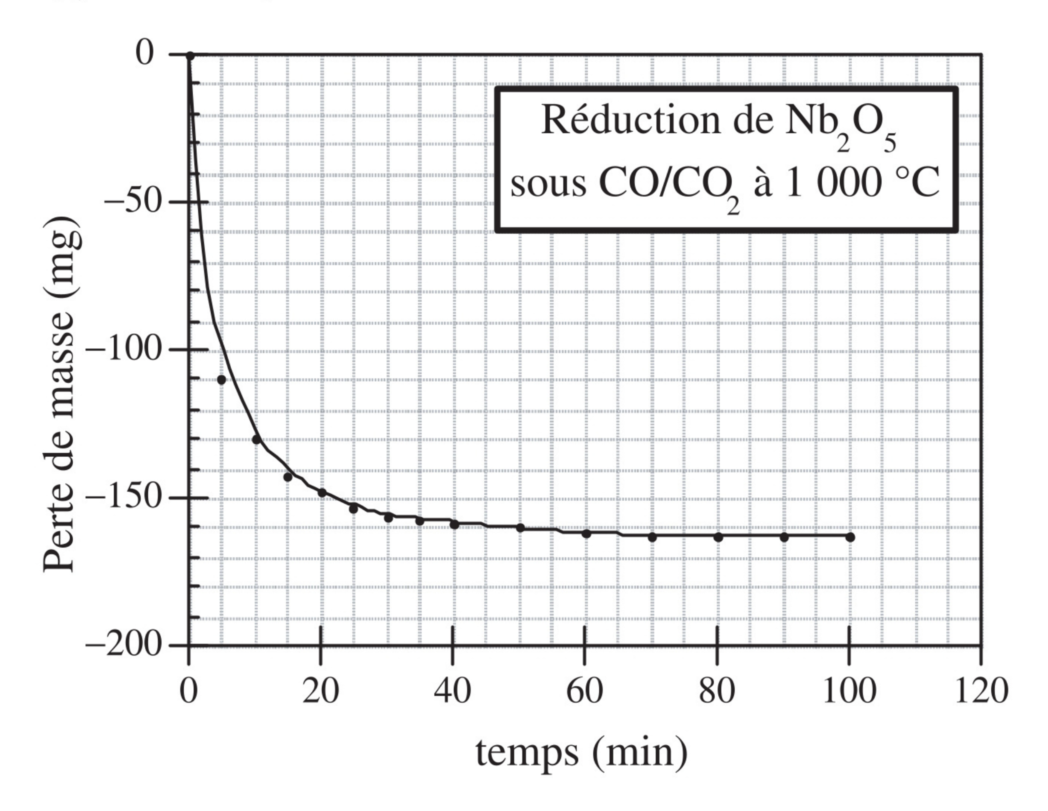
2°) Si la plaque est dix fois plus épaisse, on a $l = 0{,}5$ cm et, connaissant le coefficient de diffusion, on obtient le même résultat après 20 000 s, soit 56 heures.

Exercice 11.4. Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de niobium

On considère un monocristal de Nb_2O_5 ayant la forme d'un parallélépipède rectangle, de largeur 2a, d'épaisseur 2b et de longueur 2c. Ce monocristal est soumis à différentes pressions partielles d'oxygène P_{O2} et l'on mesure les variations de sa masse M lorsque l'on modifie P_{O2}. Il est possible de déterminer le coefficient de diffusion à partir de la résolution de l'équation de Fick, pour cette géométrie et ces conditions expérimentales, en mesurant les variations de masse M_t à différents moments t. La solution est donnée par la relation :

$$\log(1 - M_t/M_\infty) = \log\left(512/\pi^6\right) - \left(\pi^2\,Dt/9{,}2\right)\left[1/a^2 + 1/b^2 + 1/c^2\right]$$

Les mesures sont effectuées sur un cristal dont les dimensions sont 2a = 0,07 cm, 2b = 0,2 cm et 2c = 1 cm. L'enregistrement de la variation de masse obtenue, lorsque l'on fait varier la pression d'oxygène à 1 000 °C, est reporté sur la figure suivante. En déduire le coefficient de diffusion D_O de l'oxygène dans l'oxyde.



Variation de masse quand le cristal est soumis à une variation de la pression d'oxygène qui passe de $P_{initiale}$ à P_{finale}.

Dans le cas d'un barreau parallélépipédique, la solution de l'équation de Fick est donnée, aussi bien pour l'évolution de la masse que pour la variation de la résistance électrique du

$$\begin{aligned}\log\left(1 - M_t/M_\infty\right) &= \log\left(1 - R_t/R_\infty\right)\\ &= \log\left(512/\pi^6\right) - \left(\pi^2\, Dt/9{,}2\right)\left[1/a^2 + 1/b^2 + 1/c^2\right]\end{aligned}$$

où R_t et M_t sont la résistance et la masse au temps t, et R_∞ et M_∞ sont la résistance et la masse lorsque l'équilibre est atteint. On admet qu'il en est ainsi lorsque, à la précision des mesures près, on n'observe plus de variation de la grandeur mesurée, après une durée voisine du temps mis pour atteindre cette valeur d'équilibre. Sur l'exemple choisi, on estime que l'équilibre est obtenu après 100 minutes.

Les dimensions du barreau sont : $c = 1$ cm $> b = 0{,}1$ cm $> a = 0{,}035$ cm, si bien que :

$$\left[1/a^2 + 1/b^2 + 1/c^2\right] = 816{,}3 + 100 + 1 = 917{,}3 \text{ cm}^{-2}$$

Il vient alors :

$$\begin{aligned}\log(1 - M_t/M_\infty) &= -0{,}274 - 1{,}072\, Dt \times 917{,}3\\ &= -0{,}274 - 984\, Dt\end{aligned}$$

La valeur d'équilibre peut être estimée à – 163 mg après 70 minutes de réaction. On a donc :

$$Dt = 1/984[-0{,}274 - \log(1 - M_t/M_\infty)] \text{ cm}^2$$

Ainsi, après 20 minutes, la perte de masse est – 148 mg, d'où :

$$\begin{aligned}Dt &= 1/984[-0{,}274 - \log(1 - 148/163)] \text{ cm}^2\\ &= 1{,}016\ 10^{-3}[-0{,}274 - \log 0{,}092] \text{ cm}^2\\ &= 1{,}016\ 10^{-3}[-0{,}274 - (-1{,}036)] \text{ cm}^2\end{aligned}$$

On a donc $Dt = 7{,}62.10^{-4}$ cm^2 avec $t = 20$ minutes $= 1\,200$ s, d'où :

$$D = 6{,}35.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

Chapitre 12

Conductivité électrique des oxydes

- **Objectif** : Dans ce chapitre, plus fondamental, on entraîne le lecteur à utiliser les diagrammes de bandes pour prévoir les propriétés de conduction des oxydes. Un problème, plus conséquent, est proposé pour étudier en détail un oxyde non stœchiométrique.
- **Prérequis** :
  1. Diagrammes de bandes des oxydes
  2. Classification de Zaanen, Sawatsky et Allen
  3. Modèle de Hubbard
  4. Structure électronique du dioxyde de titane
  5. Structure des spinelles

Exercice 12.1. Classification de Zaanen, Sawatzky et Allen. Modèle de Hubbard

---

Classer, selon la systématique de Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA), les oxydes suivants :

– Structure NaCl : SrO, NbO, VO, CoO.

– Structure rutile : CrO_2, WO_2, PtO_2, IrO_2, RuO_2.

– Structure pérovskites : $BaZrO_3$, $LaNiO_3$, $YNiO_3$, $BaPbO_3$, $BaBiO_3$.

La nature isolante, semi-conductrice ou métallique d'un oxyde peut être prévue, *a priori*, à partir du diagramme de bandes du composé (*Chimie des solides*, chapitre 4). Dans la classification de Zaanen, Sawatsky et Allen, c'est la position respective des bandes anioniques et cationiques, ainsi que leur largeur (recouvrement des orbitales) qui peuvent donner des indications concernant les propriétés de conduction (*Chimie des solides*, p. 450). Dans chaque cas, on ne tient compte que des électrons de valence.

a) Structure NaCl

- SrO : Sr (Kr) $5s^2$ et O $2s^2$ $2p^4$, soit 8 électrons à distribuer de la manière suivante :
  $[\sigma(s)]$ $[\sigma(p_z)][\pi(p_xp_y)]$ (états liants) < Eg > $[\sigma^*(s)]$ $[\sigma^*(p_z)]$ $[\pi^*(p_xp_y)]$ (états antiliants) d'où :

  $$\left[\sigma(s)\right]^2[\sigma(p_z)]^2[\pi(p_xp_y)]^4 < E_g > [\sigma^*(s)]\ [\sigma^*(p_z)][\pi(^*p_xp_y)]$$

  Les bandes liantes sont totalement occupées tandis que les bandes antiliantes sont vides, donc c'est un isolant à transfert de charge avec $U > \Delta > W$.

- NbO : Nb (Kr) $4d^4 5s^1$, soit 11 électrons à distribuer ainsi :

  $$[\sigma(s)][\sigma(p_z)][\pi(p_xp_y)](t_{2g})(e_g)[\sigma^*(s)][\sigma^*(p_z)][\pi^*(p_xp_y)]$$

  d'où :

  $$[\sigma(s)]^2[\sigma(p_z)]^2[\pi(p_xp_y)]^4(t_{2g})^3(e_g)[\sigma^*(s)][\sigma^*(p_z)][\pi^*(p_xp_y)]$$

  La bande t_{2g} n'est que partiellement occupée, donc c'est un conducteur métallique.

Remarque : la bande t_{2g}, partiellement occupée, peut aussi recouvrir la bande $[\pi(p_xp_y)]^4$; on aurait alors affaire à un semi-métal ($\Delta < W$). Des calculs de structure électronique et des mesures de spectroscopie électronique permettraient de faire la différence.

- CoO : Co (Ar) $3d^7 4s^2$, soit 15 électrons à distribuer ainsi :

$$[\sigma(s)]^2[\sigma(p_z)]^2[\pi(p_x p_y)]^4(t_{2g})^6(e_g)^1[\sigma^*(s)][\sigma^*(p_z)][\pi^*(p_x p_y)]$$

Le modèle de bande simplifié conduit à un composé métallique. En réalité, le monoxyde de cobalt est un isolant antiferromagnétique. Or, on a vu (*Chimie des solides*, p. 179) dans le cas des monoxydes, que lorsque les orbitales e_g de nature antiliante étaient partiellement occupées, leur recouvrement était faible et les états concernés étaient localisés. Ces monoxydes MnO, CoO, NiO... sont des isolants dits de Mott-Hubbard. La conduction se fait par transfert électronique entre 2 niveaux e_g de 2 atomes de cobalt voisins, suivant le processus :

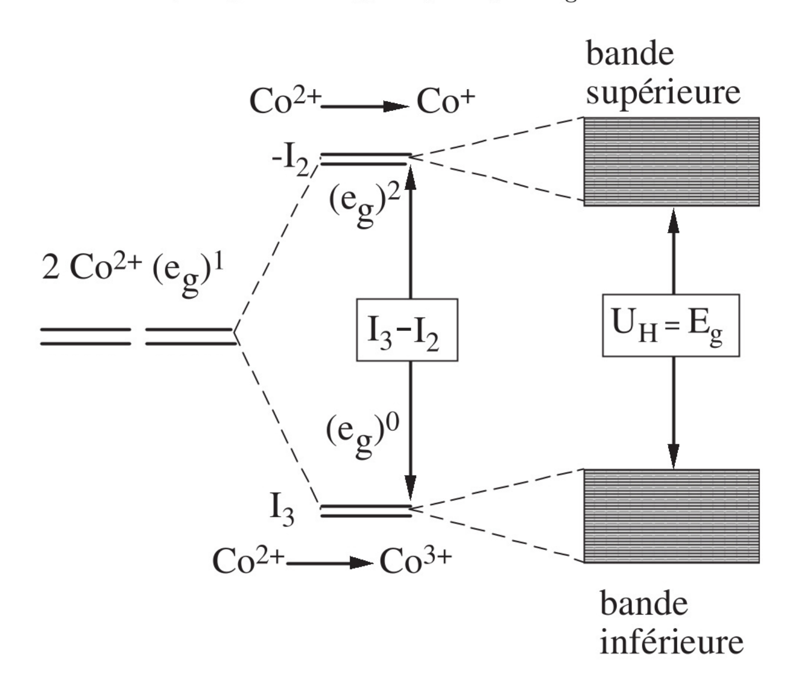
$$Co^{2+}(e_g^1) + Co^{2+}(e_g^1) \rightarrow Co^{3+}(e_g^0) + Co^{+}(e_g^2)$$

Ce qui peut se décomposer de la manière suivante :

$$Co^{2+}(e_g^1) \rightarrow Co^{3+}(e_g^0) + e^- \text{ avec l'énergie } I_3$$

$$Co^{2+}(e_g^1) + e^- \rightarrow Co^{+}(e_g^2) \text{ avec l'énergie } - I_2$$

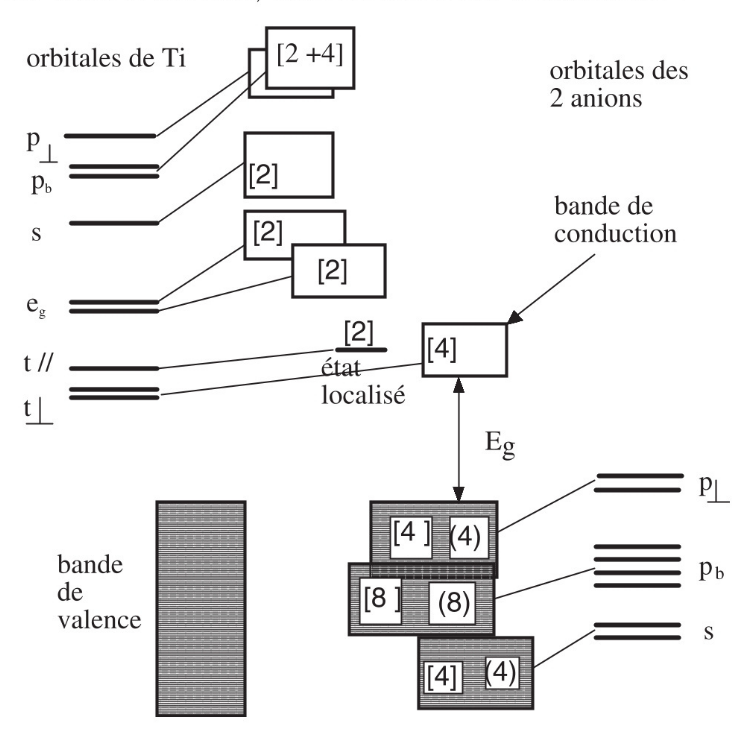
Si la réaction s'effectuait en phase gazeuse, l'écart énergétique entre les 2 états serait $I_3 - I_2$, valeur de l'ordre de 10 eV. En phase solide, ce terme doit subir de multiples corrections (Madelung, polarisation, etc.) qui diminuent cet écart énergétique. Les états Co^+ et Co^{3+}, étant nombreux, se répartissent sur deux bandes dites bandes de Hubbard. On peut résumer le processus de transfert sur le schéma suivant, en posant $U_H = I_3 - I_2 \equiv E_g$.



En fait, ce modèle n'est qu'une tentative d'explication du comportement isolant de CoO.

b) Structure rutile TiO_2

La structure détaillée et le schéma de bandes de ces composés ont été détaillés au chapitre 4 (*Chimie des solides*). Rappelons que la différence fondamentale avec les monoxydes réside d'une part dans la décomposition des 3 orbitales t_{2g} en 2 orbitales $t_{\perp}$, (t perpendiculaires à l'axe c donnant des états délocalisés, donc conducteurs) et 1 orbitale $t_{//}$ (t parallèle à l'axe c conduisant à des états localisés, donc isolants), et d'autre part dans la décomposition des orbitales p de l'oxygène en $p_{\perp}$ et p_b, (cf. chapitre 4). Dans le cas de TiO_2, le diagramme de bandes est donc le suivant, avec 16 électrons à distribuer :



- CrO_2 : Cr (Kr) $3d^5 4s^1$, soit 18 électrons à distribuer :

$$[\sigma(s)][\pi(p_b)][\pi(p_{\perp})](t_{\perp})(t_{//})(e_g)[\sigma(^*s)][\pi^*(p_b)][\pi^*(p_{\perp})]$$

d'où :

$$[\sigma(s)]^4[\pi(p_b)]^8[\pi(p_{\perp})]^4(t_{\perp})^2(t_{//})^0(e_g)[\sigma(^*s)][\pi^*(p_b)][\pi^*(p_{\perp})]$$

Les niveaux t (en fait antiliants t*) sont partiellement occupés et confèrent à ce dioxyde des propriétés métalliques.

En fait, le dioxyde de chrome présente une transition monoclinique avec doublement de la maille et le diagramme de bandes correspondant est représenté sur la figure 4.24 (*Chimie des solides*, p. 193). Les conséquences sont les mêmes qu'avec la structure quadratique.

- WO_2 (W : $5d^4 6s^2$), RuO_2 (Ru : $4d^7 5s$), IrO_2 (Ir : $5d^7 6s^2$) et PtO_2 (Pt : $5d^9$ 6s)
  Ces structures électroniques conduisent à placer respectivement 18, 20, 21 et 22 électrons. Ce qui implique les remplissages des bandes suivants :

  WO_2 : $[\sigma(s)]^4[\pi(p_b)]^8[\pi(p_\perp)]^4(t_\perp)^2(t_{//})^0(e_g)[\sigma(^*s)][\pi^*(p_b)][\pi^*(p_\perp)]$
  composé métallique

  RuO_2 : $[\sigma(s)]^4[\pi(p_b)]^8[\pi(p_\perp)]^4(t_\perp)^4(t_{//})^2(e_g)[\sigma(^*s)][\pi^*(p_b)][\pi^*(p_\perp)]$
  composé isolant

  C' est en fait un conducteur métallique, en raison du recouvrement des orbitales cationiques $(t_{//})^2$et (e_g). Cet exemple montre les limites du modèle simple utilisé.

  $IrO_2[\sigma(s)]^4[\pi(p_b)]^8[\pi(p_\perp)]^4(t_\perp)^4(t_{//})^2(e_g)^1[\sigma(^*s)][\pi^*(p_b)][\pi^*(p_\perp)]$
  composé métallique

  $PtO_2[\sigma(s)]^4[\pi(p_b)]^8[\pi(p_\perp)]^4(t_\perp)^4(t_{//})^2(e_g)^2[\sigma(^*s)][\pi^*(p_b)][\pi^*(p_\perp)]$
  composé métallique

c) Pérovskites

Les pérovskites ABO_3 peuvent s'écrire sous la forme A^{n+} $[BO_3]^{n-}$ et être représentées dans un diagramme de bandes de type $[BO_3]^{n-}$ qui regroupe alors les électrons de valence du cation B, des 3 atomes d'oxygène et ceux issus de l'ion A^{n+}.

- $BaZrO_3$. Cette pérovskite peut se mettre sous la forme Ba^{2+} $[ZrO_3]^{2-}$. On trace alors le diagramme de bandes de $[ZrO_3]^{2-}$ de manière analogue aux diagrammes des monoxydes de type NaCl sauf que, dans ce cas, il faut tenir compte de 3 atomes d'oxygène. Les bandes à considérer sont les suivantes, en mettant entre parenthèses le nombre d'électrons potentiels par groupement élémentaire :

  $$[\sigma(s)]^{(3x2)}[\sigma(p_z)]^{(3x2)}[\pi(p_xp_y)]^{(3x4)}(t_{2g})^{(6)}(e_g)^{(4)}[\sigma^*(s)][\sigma^*(p_z)][\pi^*(p_xp_y)]$$

  Les électrons à distribuer sont donc : Ba (2), Zr (4) et 3 O $(3 \times 6) = 24$. Ce qui donne :

  $$[\sigma(s)]^6[\sigma(p_z)]^6[\pi(p_xp_y)]^{12}(t_{2g})^0(e_g)^0[\sigma^*(s)][\sigma^*(p_z)][\pi^*(p_xp_y)]$$

  ou

  $$[\sigma(s)]^6[\sigma(p_z)]^6[\pi(p_xp_y)]^{12} < E_g > (t_{2g})^0(e_g)^0[\sigma^*(s)][\sigma^*(p_z)][\pi^*(p_xp_y)]$$

  Le zirconate de baryum est donc un isolant à transfert de charge.

- $LaNiO_3$. Les électrons à répartir sont au nombre de 3(La), 10(Ni) et 18 pour les 3 atomes d'oxygène, soit 31 électrons. D'où :

$$[\sigma(s)]^6[\sigma(p_z)]^6[\pi(p_xp_y)]^{12}(t_{2g})^6(e_g)^1[\sigma^*(s)][\sigma^*(p_z)][\pi^*(p_xp_y)]$$

  Le nickelate de lanthane est un métal, comme le montre l'expérience. Par contre, $YNiO_3$, qui a le même nombre d'électrons, est un isolant de Mott-Hubbard en raison du faible recouvrement des orbitales.

- $BaPbO_3$ avec Ba(2), Pb (10 électrons d + 2 électrons s + 2 électrons p) et 18 électrons anioniques, soit 34 électrons conduit à la structure de bandes :

$$[\sigma(s)]^6[\sigma(p_z)]^6[\pi(p_xp_y)]^{12}(t_{2g})^6(e_g)^4[\sigma^*(s)][\sigma^*(p_z)][\pi^*(p_xp_y)]$$

  donc $BaPbO_3$ devrait être un isolant à transfert de charge avec les niveaux d totalement occupés et les niveaux σ^* vides. En fait, le plomb est un élément lourd et, pour ces éléments, les bandes d'énergies supérieures se recouvrent, si bien que l'on a un recouvrement des niveaux d et σ^* avec formation d'une bande (d + σ^*) partiellement remplie. Le plombate de baryum est un bon conducteur, avec une résistivité de $5\,10^{-4}$ ohm-cm à 300 K.

- $BaBiO_3$ avec Ba(2), Bi (10 électrons d + 2 électrons s + 3 électrons p) et 18 électrons anioniques, soit 35 électrons, conduit à la structure :

$$[\sigma(s)]^6[\sigma(p_z)]^6[\pi(p_xp_y)]^{12}(t_{2g})^6(e_g)^4[\sigma^*(s)]^1[\sigma^*(p_z)][\pi^*(p_xp_y)]$$

  $BaBiO_3$ devrait être un conducteur métallique comme $BaPbO_3$. En fait, le bismuth qui devrait avoir la valence (IV), se dismute en Bi (III) + Bi (V). Ces états de valence sont localisés et ordonnés si bien que le composé est isolant, avec des alternatives :

$$[\sigma(s)]^6[\sigma(p_z)]^6[\pi(p_xp_y)]^{12}(t_{2g})^6(e_g)^4[\sigma^*(s)][\sigma^*(p_z)][\pi^*(p_xp_y)]$$

  et

$$[\sigma(s)]^6[\sigma(p_z)]^6[\pi(p_xp_y)]^{12}(t_{2g})^6(e_g)^4[\sigma^*(s)]^2[\sigma^*(p_z)][\pi^*(p_xp_y)]$$

Le modèle simple permet d'interpréter un grand nombre de comportements expérimentaux, mais il est insuffisant lorsque les éléments concernés sont des éléments lourds et que les distorsions cristallines conduisent à des états localisés. L'approche de J.B. Goodenough permet alors de classer les oxydes entre eux (*Chimie des solides* p. 470).

Exercice 12.2. Conductivité électronique du dioxyde de titane non stœchiométrique

Le dioxyde de titane TiO_2 stœchiométrique est un isolant à transfert de charge. Réduit, il devient TiO_{2-x} sous-stœchiométrique. On mesure à 1 100 °C les écarts à la stœchiométrie x et sa conductivité électrique σ. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

$-\log_{10} P(O_2)$ (atm)	x	σ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)
5,65	$1{,}2.10^{-4}$	0,05
6,415	$1{,}9.10^{-4}$	0,069
8,422	$3{,}3.10^{-4}$	0,176
9,394	$4{,}7.10^{-4}$	0,338
9,856	$5{,}6.10^{-4}$	0,381
10,505	$6{,}8.10^{-4}$	0,451
13,368	$26{,}3.10^{-4}$	1,57

1°) Tracer la courbe $\log_{10}\sigma = f\,[\log_{10} P(O_2)]$. Quel type de défaut peut expliquer le résultat obtenu ? Quels sont les porteurs de charge à l'origine de la conductivité ?

2°) À partir du modèle de défauts proposé, calculer la mobilité des porteurs de charge. La masse molaire de TiO_2 est 79,9 $g.mol^{-1}$ et sa masse volumique 4,26 $g.cm^{-3}$. Les porteurs de charge sont-ils des porteurs libres ou des polarons ?

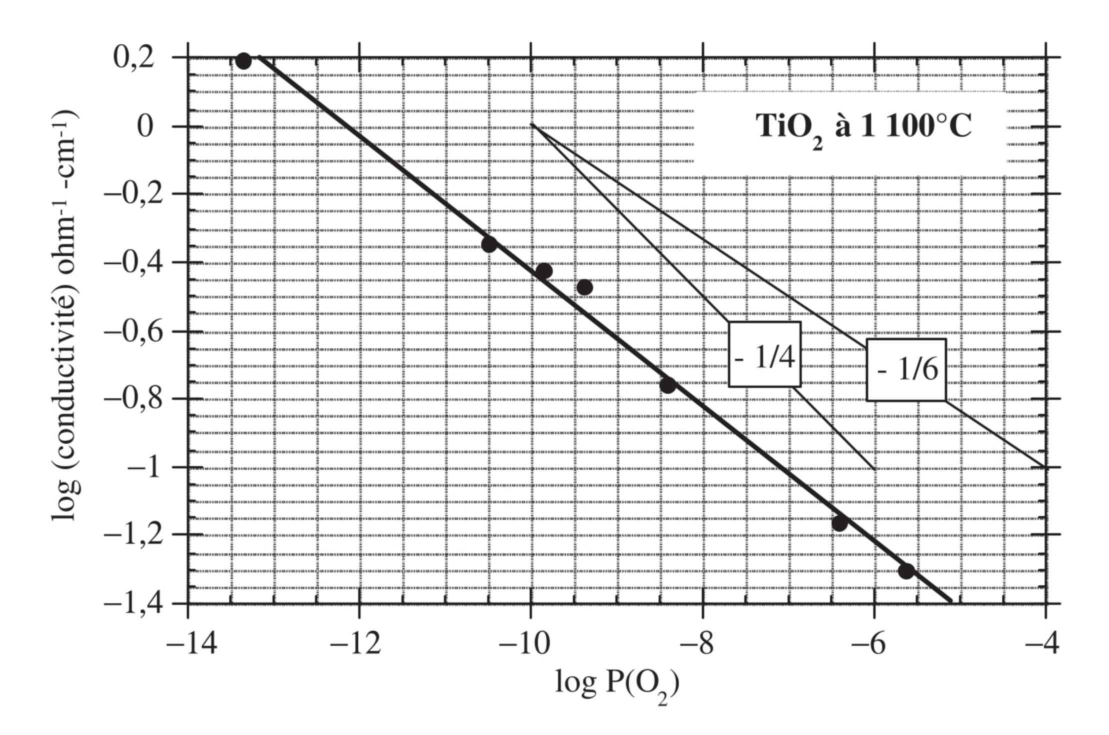
3°) Si on porte sur un graphe les valeurs de $[\log_{10}\sigma]_{PO_2} = f(1/T)$ (où T est en Kelvin) et les valeurs de σ obtenues pour des pressions d'oxygène constante, on obtient un faisceau de droites dont la pente est égale à $1{,}08.10^4$ K. Quel renseignement peut-on tirer de ces droites ?

4°) On constate que, à chaque température, σ passe par un minimum σ_m tel que $\log_{10}\sigma_m = -3{,}24$ à 1 173 K pour $\log_{10} P(O_2) = -1{,}2$, et $\log_{10}\sigma_m = -3{,}96$ à 1 073 K pour $\log_{10} P(O_2) = -2{,}2$. Estimer, à partir de ces valeurs, la largeur de la bande interdite. On admettra que la mobilité des porteurs de charge est indépendante de la température.

5°) Calculer la densité d'états effective N_C à 1 100 °C. On prendra comme masse effective $m^* = 3\ m_0$, où m_0 est la masse de l'électron au repos, égale à $9{,}109.10^{-31}$ kg. En supposant $N_C \approx N_V$, calculer la conductivité du dioxyde stœchiométrique à 25 °C et 1 100 °C.

6°) À partir des données précédentes, calculer la position du niveau de Fermi pour $x = 1{,}2.10^{-4}$ et $6{,}8.10^{-4}$ à 1 100 °C. Que peut-on dire du niveau donneur correspondant aux défauts ?

1°) On trace la courbe log σ en fonction de log $P(O_2)$.



On constate que la pente de la droite obtenue est proche de – 1/6, caractéristique des lacunes d'oxygène doublement ionisées (*Chimie des solides*, p. 209).

2°) Lors du départ d'oxygène, les défauts apparaissent suivant le processus :

$$O_O^\times \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e^- + 1/2O_2(\text{gaz})$$

Il se forme deux fois plus d'électrons que de lacunes, si bien que la condition d'électroneutralité est :

$$[e^-] = n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] = 2x$$

Les défauts électroniques sont beaucoup plus mobiles que les ions oxygène, d'autant plus que les lacunes sont en faible concentration, ce qui ne favorise pas le saut de ces ions de site lacunaire en site lacunaire. La conductivité électronique, supposée prépondérante, est :

$\sigma(\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}) =$

nombre d'électrons par cm^3 × mobilité u_i $(\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1})$ × charge q_i(C).

La charge est $q_i = 1{,}6.10^{-19}$ C et n doit être converti en nombre d'électrons par cm^3(n'). L'écart à la stœchiométrie x étant exprimée en fraction molaire, il vient :

$$x = n_{VO}/N_{VO} \quad \text{avec} \quad N_{VO} = 6{,}02.10^{23}$$

Le volume molaire v du dioxyde est :

$$\begin{aligned} v &= \text{masse molaire/masse volumique} \\ &= 79{,}9 \text{ g.mol}^{-1}/4{,}26 \text{ g.cm}^{-3} \\ &= 18{,}75 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

d'où le nombre d'électrons par cm^3 :

$$n' = 2\,x\,N_{VO}/v \quad \text{soit} \quad n' = x \times 6{,}42.10^{22} \text{ cm}^{-3}.$$

Calculons alors la valeur de la mobilité $u = \sigma/(n' \times 1{,}6.10^{-19})$ pour les différents écarts à la stœchiométrie :

x (fraction molaire)	σ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	Mobilité u_i ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
$1{,}2.10^{-4}$	0,05	0,042
$1{,}9.10^{-4}$	0,069	0,035
$3{,}3.10^{-4}$	0,176	0,052
$4{,}7.10^{-4}$	0,338	0,070
$5{,}6.10^{-4}$	0,381	0,066
$6{,}8.10^{-4}$	0,451	0,064
$26{,}3.10^{-4}$	1,57	0,058

On voit que la mobilité est faible et traduit un comportement de polarons (*Chimie des solides*, p. 467-8). Elle est relativement constante et égale à $\approx 0{,}055 \pm 0{,}015$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

3°) Les courbes Ln σ = f(1/T) sont pratiquement des droites et si la mobilité est supposée constante dans un domaine de pression d'oxygène relativement large, comme nous venons de le voir, on peut écrire $\sigma \propto n$. Dans ces conditions, on a :

$$\frac{d\,\text{Ln}\,\sigma}{d(1/T)} = \frac{d\,\text{Ln}\,n}{d(1/T)}$$

À partir de la relation d'électroneutralité et de la constante d'équilibre K_{vo}, on obtient :

$$K_{VO} = [V_O^{\bullet\bullet}]\,n^2 P_{O_2}^{1/2} = \frac{n^3}{2} P_{O_2}^{1/2}$$

et

$$\text{Ln}\,K_{VO} = -\text{Ln}\,1/2 + 3\,\text{Ln}\,n + 1/2\,\text{Ln}\,P_{O_2}$$

d'où, si la pression d'oxygène est constante :

$$\frac{\mathrm{d\,Ln\,K_{VO}}}{\mathrm{d(1/T)}} = 3\frac{\mathrm{d\,Ln\,n}}{\mathrm{d(1/T)}} = 3\frac{\mathrm{d\,Ln\,\sigma}}{\mathrm{d(1/T)}}$$

La constante d'équilibre est reliée à l'énergie libre standard de formation des lacunes, donc à leur enthalpie standard de formation. On a :

$$\Delta G^\circ(V_O) = -RT\,\mathrm{Ln}\,K_{VO} = \Delta H^\circ(V_O) - T\Delta S^\circ(V_O)$$

d'où :

$$\mathrm{Ln}\,K_{VO} = -\Delta G^\circ(V_O)/RT = -[\Delta H^\circ(V_O)/RT](1/T) + \Delta S^\circ(V_O)/R$$

et :

$$\frac{\mathrm{d\,Ln\,K_{VO}}}{\mathrm{d(1/T)}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} = 3\frac{\mathrm{d\,Ln\,\sigma}}{\mathrm{d(1/T)}}$$

On a donc :

$$-\frac{\Delta H^\circ}{R} = 3 \times 2{,}303\frac{\mathrm{d\,log_{10}\,\sigma}}{\mathrm{d(1/T)}} = -\ 3 \times 2{,}303 \times 1{,}08.10^4\ \mathrm{K}$$

En prenant $R = 8{,}31$ J.K^{-1}.mol^{-1}, on obtient $\Delta H^\circ\ (V_O) = 620\,070$ J.mol^{-1} (= 6,42 eV).

4°) On a vu que, pour les faibles pressions d'oxygène, les défauts atomiques sont les lacunes anioniques avec présence simultanée d'électrons, tandis que pour les pressions plus élevées, on atteint la stœchiométrie et un équilibre de Schottky. Il y a apparition de lacunes cationiques et de trous électroniques. La conductivité électronique totale est la somme :

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_h = n\,u_e|e| + p\,u_h|e| \approx (n+p) \times u \times |e|$$

en supposant que les porteurs de charge ont la même mobilité u. On montre que la conductivité totale passe par un minimum σ_m , plus ou moins aplati, selon que le composé présente majoritairement, à la stœchiométrie, un désordre atomique ou électronique (*Chimie des solides*, p. 309-310). Au minimum de conductivité, les concentrations des électrons et des trous sont les mêmes, $n = p$, avec la constante d'ionisation intrinsèque $K_i = n.p = n^2$.

D'après les relations approchées 6.12 et 6.16 (*Chimie des solides*, p. 287), il vient :

$$K_i = n.p = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right).N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right)$$

En fait, $N_C \approx N_V$, si bien que l'on a :

$$K_i = N_C N_V \exp\left(\frac{E_V - E_C}{kT}\right)$$

Et puisque $E_V - E_C = - E_g$ par définition, il vient, au minimum de conductivité σ_m :

$$n = p = K_i^{1/2} = (N_C N_V)^{1/2} \exp\left[-\frac{E_g}{2kT}\right]$$

Si, de plus, les mobilités des électrons et des trous sont voisines, on obtient :

$$\sigma_m = N_C \exp\left[-\frac{E_g}{2kT}\right] \times 2u_e \times 1{,}6.10^{-19}$$

Supposons enfin les mobilités constantes, ce qui est pratiquement vérifié ; on obtient :

$$\frac{d \operatorname{Ln} \sigma_m}{d(1/T)} = -\frac{E_g}{2kT}$$

À partir des deux valeurs mesurées proposées, on calcule alors :

$$\frac{d \operatorname{Ln} \sigma_m}{d(1/T)} = -2,3\left[\frac{-3{,}24 - (-3{,}96)}{\frac{1}{1173} - \frac{1}{1073}}\right] = -2{,}08.10^4 \mathrm{K}$$

d'où :

$$\begin{aligned} E_g &= 2{,}08.10^4 \text{ K} \times 1{,}38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \times 2 = 5{,}75.10^{-19} \text{ J} \\ &= 5{,}75.10^{-19} \text{ J} \times 6{,}02.10^{23} = 3{,}46.10^5 \text{ J.mol}^{-1} = 3{,}6 \text{ eV} \end{aligned}$$

Remarque : d'autres mesures (optiques, par exemple) donnent un gap voisin de 3-3,2 eV, ce qui est plus favorable à la conduction.

5°) La densité d'états effective N_C est le nombre d'états susceptibles de recevoir 2 électrons de spins opposés dans la bande de conduction. On l'exprime en général en nombre d'états par m^3 ou cm^3. On montre qu'elle a pour expression :

$$N_C = 2\left[\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right]^{3/2}$$

La masse effective m* électronique est un multiple de la masse de l'électron au repos m_0. Elle traduit la capacité de l'électron à se déplacer plus ou moins rapidement, sous l'effet d'un champ électrique ; ici, $m^* = 3\ m_0$. On obtient à 300 K :

$$N_C = 2\left[\frac{2\pi \times 3 \times 9{,}109.10^{-31} \times 1{,}38.10^{-23} \times 300}{(6{,}626.10^{-34})^2}\right]^{3/2} = 1{,}302.10^{26}\ \mathrm{m}^{-3}$$

On peut alors calculer la conductivité électronique, d'après la question précédente, avec $N_C = 1{,}302.10^{20}\ \mathrm{cm}^{-3}$:

$$\sigma_m = 1{,}302.10^{20} \exp\left[-\frac{5{,}75.10^{-19}}{2 \times 1{,}38.10^{-23} \times 300}\right] \times 2 \times 0{,}055 \times 1{,}6.10^{-19}$$

Soit :

$$\sigma_m = 1{,}66.10^{-30}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Le composé est donc un isolant parfait.
De même, on calcule, à 1 300 K :

$$N_C = 1{,}804.10^{21}\ \text{cm}^{-3} \quad \text{et} \quad \sigma_m = 4.10^{-5}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Le dioxyde est devenu très faiblement conducteur.

6°) Le niveau de Fermi E_F peut être défini, dans le cas des semi-conducteurs, par la relation approchée :

$$n = N_C \exp -[(E_F - E_C)/kT]$$

ce qui peut s'exprimer sous la forme :

$$\text{Ln}\frac{n}{N_C} = -\frac{E_C - E_F}{kT}$$

Étant donné que $E_C = 0$ par convention, on obtient les valeurs du niveau de Fermi suivantes :

– Pour $x = 1{,}2.10^{-4}$, on a :

$$n = 2{,}4.10^{-4} \text{ en fraction molaire}$$

soit :

$$n = (2{,}4.10^{-4} \times 6{,}02.10^{23})/18{,}75\ \text{cm}^3.\text{mol}^{-1} = 7{,}7.10^{18}\ \text{cm}^{-3}$$

Donc :

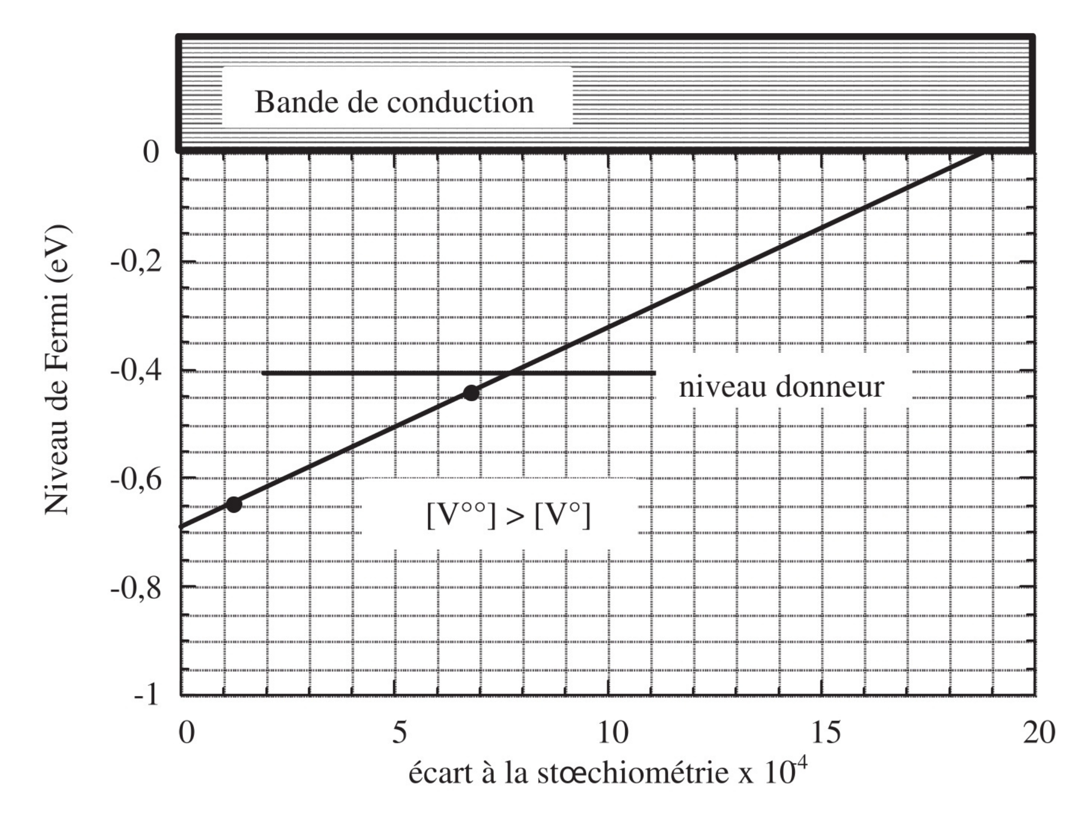
$$\text{Ln}(n/N_C) = \text{Ln}(7{,}7.10^{18}/1{,}804.10^{21}) = -5{,}45$$

et

$$E_C - E_F = -1{,}38.10^{-23}\ \text{J.K}^{-1} \times 1\,373\ \text{K} \times (-5{,}45) = 1{,}03.10^{-19}\ \text{J} = 0{,}645\ \text{eV}$$

Le niveau de Fermi se situe à 0,645 eV en dessous de la bande de conduction.

– Pour $x = 6{,}8.10^{-4}$, on trouve 0,44 eV. On voit que, lorsque la concentration électronique augmente, le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction. On peut alors placer les niveaux donneurs par rapport au niveau de Fermi.



Si les défauts sont les lacunes d'oxygène doublement ionisées, cela signifie que leur niveau se situe au-dessus du niveau de Fermi, en l'occurrence $E_d <$ 0,4 eV (*Chimie des solides*, p. 379).

Exercice 12.3. Conductivité électronique d'un spinelle : la magnétite Fe_3O_4

La magnétite Fe_3O_4, de structure spinelle, contient des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}. La conductivité de ce matériau, à température ambiante, est relativement élevée (200 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$). La mobilité des porteurs de charges est peu élevée ($\approx$ 1 $cm^2.V^{-1}.cm^{-1}$) et le libre parcours moyen de ces porteurs correspond à la distance Fe-Fe.

1°) Préciser l'état de spin des ions fer dans ce matériau. Le fer a pour structure électronique $3d^6 4s^2$.

2°) Proposer un modèle de conduction pour expliquer les propriétés électroniques de la magnétite. En effet, la faible valeur de la mobilité des porteurs et les propriétés magnétiques, liées à des états localisés de ces porteurs, sont en contradiction avec un modèle de bandes.

1°) La magnétite Fe_3O_4, de structure spinelle, contient des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}. Sa formule générale peut se mettre sous la forme $[A^{2+}]_T[(B^{3+})_2]_O O_4$, où les indices T et O représentent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques. L'ion Fe^{2+} a pour structure électronique d^6 tandis que l'ion Fe^{3+} a pour structure d^5. D'autre part, si on consulte la table 2.1 (*Chimie des solides*, p. 90), indiquant la préférence de chacun de ces ions pour les sites T ou O, on constate que l'ion Fe^{2+} préfère le site de l'ion B (site octaédrique) tandis que l'ion Fe^{3+} n'a pas de préférence. Ce spinelle est dit inverse et sa formule peut s'écrire $[Fe^{3+}]_T[(Fe^{3+})(Fe^{2+})]_O O_4$. En site tétraédrique, de même qu'en site octaédrique, le fer trivalent est dans un état haut spin ($\Delta_O < P$). Le fer divalent est, lui aussi, dans un état HS. Les structures électroniques de ces deux ions sont donc respectivement $(t_{2g})^3(e_g)^2$, d'où un spin $S = 5 \times 1/2$, et $(t_{2g})^4(e_g)^2$, ce qui entraîne $S = 4 \times 1/2$.

2°) Ces états localisés s'accompagnent d'une conduction électronique par sauts (*hopping*) entre ions Fe^{3+} et Fe^{2+}, interprétée par un mécanisme de double échange sur les sites octaédriques (*Chimie des solides*, p. 469).

Exercice 12.4. Conductivité des oxydes M_2O_3

Comme pour les monoxydes, les propriétés électriques des oxydes M_2O_3 des éléments de transition sont liées à l'existence d'une distance cation-cation critique R_C définie par la relation de Goodenough :

$$R_C(pm) = 320 - 5m - 3(z - z_{Ti}) - 4[s(s + 1)]$$

où m est la valence de l'ion, z le numéro atomique de l'élément et s son spin. D'autre part, on a déterminé expérimentalement les distances cation-cation dans ces oxydes M_2O_3 :

Ti	V	Cr	Mn	Fe
299 pm	288 pm	289 pm	333 pm	297 pm

Quels sont les oxydes isolants et les oxydes conducteurs ?

Tous les ions concernés sont trivalents. Les numéros atomiques et les spins sont réunis dans le tableau, ainsi que les valeurs de R_C calculées.

élément	Ti	V	Cr	Mn	Fe
R expérimental	299 pm	288 pm	289 pm	333 pm	297 pm
numéro atomique	22	23	24	25	26
nombre d'électrons célibataires de l'ion	1	2	3	4	5
spin	1/2	1	1,5	2	2,5
distance critique	302	294	257	272	258

On peut voir que, pour le titane et le vanadium, la distance critique, ou distance minimum permettant un recouvrement des orbitales, est supérieure à la distance R expérimentale. Ces oxydes sont donc conducteurs. Les autres oxydes, par contre, sont isolants.

Exercice 12.5. Conductivité électronique pérovskites

Les oxydes de structure pérovskites MVO_3 et $MMnO_3$, où M = Sr^{2+} ou La^{3+}, ont des propriétés de conduction totalement différentes. Prévoir les phases isolantes et les phases conductrices. Quelle phase peut présenter un effet Jahn-Teller ? Que peut-on dire des solutions solides $La_{1-x}Sr_xMO_3$ où M = Mn ou V ? On donne les rayons ioniques des différents ions :
O^{2-} (121 pm), Sr^{2+}(158 pm), La^{3+} (150 pm), V^{3+} (78 pm), V^{4+}(72 pm), Mn^{3+}(78,5 pm) et Mn^{4+} (67 pm).

Les propriétés de conduction des pérovskites ABO_3 dépendent de plusieurs facteurs :

– taux d'occupation des orbitales d ;

– recouvrement de ces orbitales, lui-même lié à deux caractéristiques du composé : l'angle cation B-oxygène-cation B et le facteur de tolérance de Goldschmidt (*Chimie des solides*, p. 85).

Le facteur de tolérance est le premier terme accessible aux chimistes à partir des tables de rayons ioniques de Shannon. Il donne déjà une idée sur le recouvrement potentiel des orbitales. Son expression en fonction des rayons ioniques des éléments constituant la pérovskite est $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}\,(r_B + r_O)$.

- $SrVO_3$: le strontium étant divalent, le vanadium est +4 donc de structure électronique d^1. Le niveau t_{2g} contient, par conséquent, 1 électron par atome de vanadium. Le facteur de tolérance est t = 1,022, très proche de 1, ce qui suppose une structure cubique presque parfaite et un recouvrement favorable des orbitales. Ce composé est conducteur métallique.

- $LaVO_3$: le lanthane trivalent induit un vanadium également trivalent. Mais le lanthane, ayant un électron de plus que le strontium, conduit à un niveau t_{2g} possédant 2 électrons. Le facteur de tolérance est t = 0,96. Ce facteur est plus faible, et induit des états peu conducteurs, et même semi-conducteurs (*Chimie des solides*, figure 12.4, p. 456).

- $SrMnO_3$: le manganèse, avec 7 électrons, possède la valence +4. Le niveau t_{2g} contient 3 électrons et le composé devrait être conducteur, puisque le facteur de tolérance est égal à 0,988. Mais dans le cas des manganites, la conduction se fait par double échange (*Chimie des solides*, p. 469), ce qui nécessite une valence mixte Mn^{3+}/ Mn^{4+}. Cette situation ne peut se faire que par substitution partielle du strontium par le lanthane.

- $LaMnO_3$: le manganèse 3+, à l'état pur, conduit aussi à un composé isolant. Seules les solutions solides $(La,Sr)MnO_3$ sont conductrices.

Tous les composés possédant une bande t_{2g} non remplie symétriquement devraient présenter un effet Jahn-Teller. En fait, parmi les pérovskites que nous venons de considérer, seuls les oxydes contenant du manganèse 4+ présentent cet effet.

Exercice 12.6. Conductivité des spinelles $(Co,Fe)_3O_4$

Considérons le spinelle $CoFe_2O_4$ dont la formulation est $[Fe^{3+}]_T[Co^{2+}Fe^{3+}]_OO_4$. Cet oxyde devient non stœchiométrique en présence soit d'un excès de fer, soit d'un excès de cobalt, pour donner les composés $Co_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ et $Co_{1+x}Fe_{2-x}O_4$. Dans le premier cas, l'énergie d'activation de conductivité est voisine de 0,15 eV, tandis que dans le deuxième cas, cette énergie est de l'ordre de 0,6-0,7 eV.

1°) Quelle est la charge des ions à l'origine de la non-stœchiométrie ?

2°) En supposant que la conductivité s'effectue suivant un processus de *hopping*, proposer un schéma de transfert, en précisant le type de conduction n ou p. On indique que les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} se trouvent dans un état H.S. tandis que les ions Co^{2+} passent de l'état H.S. à l'état B.S. pour devenir Co^{3+}. Expliquer alors la différence d'énergie d'activation.

1° a) Excès de fer :
Il est produit par substitution du Co^{2+} par du Fe^{2+}, donc en atmosphère non oxydante, de manière à conserver le sous-réseau anionique inchangé, ainsi que la charge. Le composé peut s'écrire :

$$[Fe^{3+}]_T[(Co^{2+})_{1-x}(Fe^{2+})_xFe^{3+}]_OO_4$$

b) Excès de cobalt
Le composé a pour formule :

$$[Fe^{3+}]_T[(Co^{2+})(Co^{3+})_x(Fe^{3+})_{1-x}]_OO_4$$

Comme dans le cas précédent, la conservation de la charge et du sous-réseau anionique implique la substitution du fer trivalent par du cobalt trivalent, ce qui nécessite une atmosphère oxydante.

2°) a) Spinelle $[Fe^{3+}]_T$ $[(Co^{2+})_{1-x}(Fe^{2+})_x$ $Fe^{3+}]_O$ O_4 avec excès de fer. La conductivité électronique est due à un transfert d'électrons entre les ions ferreux et ferriques, car $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$. C'est donc une conduction de type n, que l'on peut schématiser comme suit, puisque les deux types d'ions sont chacun dans l'état haut spin :

$$Fe^{3+}[(t_{2g})^3(e_g)^2] + Fe^{2+}[(t_{2g})^4(e_g)^2] \rightarrow Fe^{2+}[(t_{2g})^4(e_g)^2] + Fe^{3+}[(t_{2g})^3(e_g)^2]$$

Le transfert électronique se fait par saut entre 2 états identiques t_{2g}. C'est donc un transfert peu énergétique, avec une faible énergie d'activation (0,15 eV).

b) Spinelle $[Fe^{3+}]_T$ $[(Co^{2+})(Co^{3+})_x$ $(Fe^{3+})_{1-x}]_O$ O_4 avec excès de cobalt. La conductivité électronique est due à un transfert de trous entre les ions

$Co^{2+}(d^7)$ et Co^{3+} (d^6) car $Co^{3+} = Co^{2+} + h^\bullet$. C'est donc une conduction de type p, que l'on peut schématiser comme suit, en remarquant que Co^{2+} est dans état haut spin tandis que Co^{3+} se trouve dans un état bas spin :

$$Co^{3+}[(t_{2g})^6] + Co^{2+}[(t_{2g})^5(e_g)^2] \rightarrow Co^{2+}[(t_{2g})^5(e_g)^2] + Co^{3+}[(t_{2g})^6]$$

Le transfert de charges se fait entre 2 états différents, t_{2g} et e_g, il est donc plus difficile. C'est ce qui explique l'énergie d'activation plus élevée (0,6-0,7 eV).

Remarque : la nature des porteurs de charges sera explicitée dans l'exercice 14.4.

Chapitre 13

Électrochimie des solides. Conducteurs ioniques. Piles

- **Objectif** : Montrer au lecteur le double aspect, tant théorique que pratique de l'électrochimie des solides. La technique des piles à électrolyte solide permet à la fois de déterminer des grandeurs thermodynamiques, et de trouver une application dans les générateurs.
- **Prérequis** :
  1. Conductivité ionique
  2. Enthalpie de formation des défauts
  3. Piles à électrolyte solide
  4. Énergie libre standard de formation des oxydes
  5. Conductivités ionique et électronique partielles
  6. Coefficients phénoménologiques

Exercice 13.1. Conductivité de KCl substitué par $SrCl_2$. Enthalpie de formation des défauts

On a mesuré la conductivité de monocristaux de KCl, dopés avec différentes teneurs en $SrCl_2$, pour déterminer les propriétés de transport de ces matériaux, utilisables comme électrolyte. Les résultats relatifs à un échantillon, dont la fraction molaire de $SrCl_2$ est égale à $4{,}2.10^{-2}$, sont reportés dans le tableau suivant :

Température (°C)	376	424	490	585	648	685	737
$\log_{10}\sigma$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	–7	–6,5	–6	–5,5	–5	–4,5	–4

1°) Quels sont les défauts ponctuels créés lors de ce dopage ?

2°) Sachant que la conductivité est un processus thermiquement activé, on peut l'exprimer sous la forme simplifiée :

$$\sigma = \sigma_0(\exp -\Delta H/RT)$$

σ_o est une constante et ΔH la variation d'enthalpie liée au processus de conduction. Tracer le graphe $\log_{10}\sigma = f(1/T)$. Expliquer ce qui se passe dans chacun des domaines observés. Calculer la variation d'enthalpie, liée à chacun de ces processus. En déduire l'enthalpie de formation des défauts intrinsèques de KCl.

3°) Calculer la mobilité des défauts à 400 °C.

4°) Sachant que le volume molaire de KCl est égal à 38,16 cm^3 par mole, calculer le coefficient de diffusion des lacunes à partir de la relation de Nernst-Einstein.
(Constante de Boltzman $k = 1{,}318.10^{-23}$ $J.K^{-1}$)

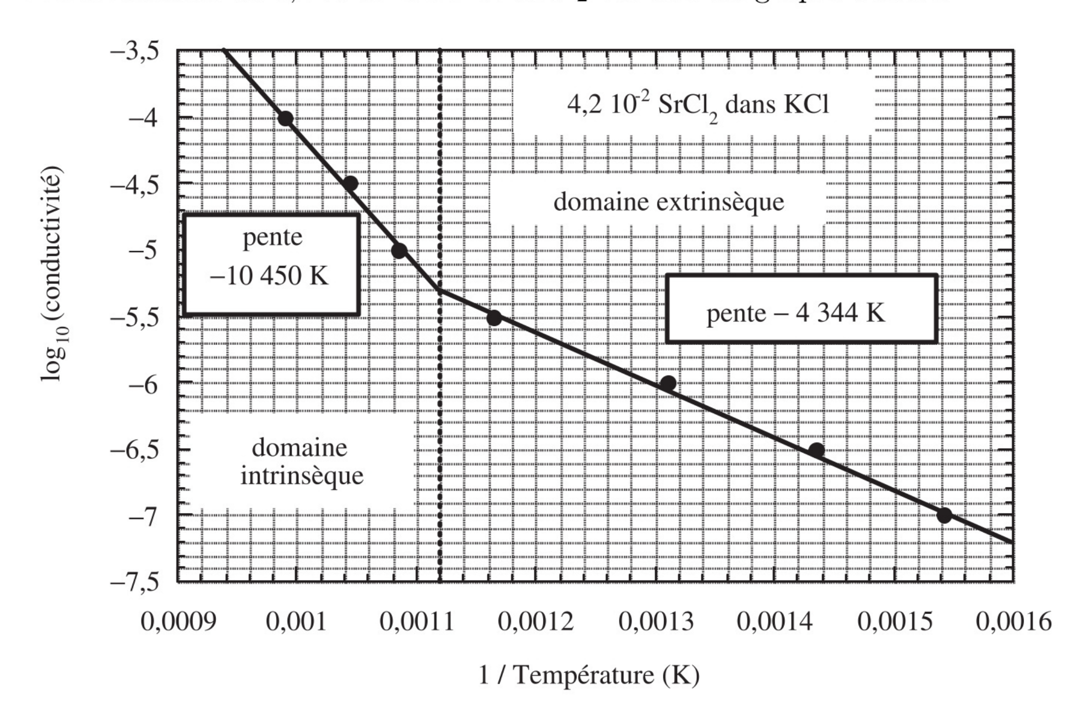
Le chlorure de potassium KCl est un isolant à transfert de charge, de structure CFC, dont la bande 3p du chlore (bande de valence) est totalement occupée et la bande 4s du potassium (bande de conduction) est totalement vide. Le gap est très élevé ($\approx$ 8 eV), donc le composé est un isolant électronique. Il peut être faiblement conducteur ionique à haute température, si la formation de défauts intrinsèques (défauts de Schottky) est suffisamment importante. Pour transformer ce composé en véritable conducteur ionique, utilisable comme électrolyte solide, on peut insérer du chlorure de strontium $SrCl_2$.

1°) Si les défauts sont des lacunes cationiques, l'insertion de chlorure de strontium peut s'écrire :

$$SrCl_2 \xrightarrow{Cl/K=1} Sr^{\bullet}_{Cl} + V'_{Sr} + 2Cl^{\times}_{Cl}$$

La formation de lacunes cationiques va permettre une conduction ionique par cations. On aurait pu imaginer également la formation d'atomes de chlore interstitiels, mais la taille de ces ions rend ce processus peut probable.

2°) Dans le composé pur, la conductivité ionique due à la formation de défauts intrinsèques est augmentée par l'insertion de chlorure de strontium. L'introduction de 4,2 % en mole de $SrCl_2$ conduit au graphe suivant :



Le logarithme décimal de cette conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue se décompose en deux droites, correspondant à deux domaines :

• Domaine basse température, appelé domaine extrinsèque (T < 600 °C)

Dans ce domaine, la conductivité ionique est due à la présence de lacunes cationiques créées par l'introduction de chlorure de strontium. La pente de la droite obtenue est :

$$d\log_{10}\sigma/d(1/T) = -4\,340 \text{ K}$$

D'autre part, la conductivité ionique étant un processus thermiquement activé, on a :

$$d\,\mathrm{Ln}\sigma/d(1/T) = -\Delta H_m/R$$

Cette variation d'enthalpie ΔH_m représente l'enthalpie de migration de lacunes. Elle a pour valeur :

$$\Delta H_m = -\left(-4\,340 \text{ K} \times 2{,}303 \times 8{,}31\,\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}\right) = 83\,025\,\mathrm{J.mol^{-1}} = 0{,}86\,\mathrm{eV}.$$

• Domaine haute température, appelé domaine intrinsèque (T > 600 °C)

Dans ce domaine, la température est suffisamment élevée pour qu'il se forme des défauts intrinsèques de Schottky dans le réseau hôte KCl. Mais la présence de lacunes cationiques diminue la formation des lacunes anioniques, si bien que l'enthalpie à considérer n'est que la moitié de l'enthalpie de formation des défauts de Schottky. Il vient alors :

$$\mathrm{d\,Ln}\sigma/\mathrm{d}(1/\mathrm{T}) = (-\Delta \mathrm{H_m} + 1/2\Delta \mathrm{H_S})/\mathrm{R}$$

La pente obtenue expérimentalement est :

$$\mathrm{d}\log_{10}\sigma/\mathrm{d}(1/\mathrm{T}) = -10\,450\ \mathrm{K}$$

On a donc :

$$\begin{aligned}(-\Delta \mathrm{H_m} + 1/2\Delta \mathrm{H_S}) &= -(-10\,450\ \mathrm{K} \times 2{,}303 \times 8{,}31\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}) \\ &= 199\,710\ \mathrm{J.mol^{-1}} = 2{,}07\ \mathrm{eV}\end{aligned}$$

L'enthalpie de formation des lacunes de Schottky est alors :

$$1/2\Delta \mathrm{H_S} = 199\,710 - 83\,025\,\mathrm{J.mol^{-1}} = 116\,685\,\mathrm{J.mol^{-1}}$$

soit :

$$\Delta \mathrm{H_S} = 2{,}4\,\mathrm{eV}$$

La mesure de la conductivité ionique est donc une méthode pour déterminer l'enthalpie de formation des défauts intrinsèques.

3°) Pour calculer la mobilité des défauts, il faut se placer dans le domaine extrinsèque où la concentration en lacunes cationiques est constante et égale à la concentration en strontium, puisque $[\mathrm{Sr^{\bullet}}_{\mathrm{K}}] = [\mathrm{V'}_{\mathrm{K}}]$. On peut admettre que la conductivité des cations dépend directement de la concentration en sites lacunaires, de la charge des cations et de la mobilité des porteurs de charges. Ce sont les atomes de potassium qui sont largement majoritaires, donc la conductivité peut se mettre sous la forme :

$$\sigma_{\mathrm{ion}} = [\mathrm{V'_K}] \times (1{,}6.10^{-19}) \times \text{mobilité } \mathrm{u_i}$$

Il faut exprimer la concentration en lacunes en $\mathrm{cm^{-3}}$, d'où :
Fraction molaire des lacunes = nombre de lacunes dans une mole / nombre de sites cationiques dans une mole de KCl soit :

$$4{,}2.10^{-2} \times 6{,}02.10^{23} = 2{,}53.10^{22}\ \text{lacunes.mol}^{-1}$$

et par $\mathrm{cm^3}$:

$$2{,}53.10^{22}\ \text{lacunes.mol}^{-1}/38{,}16\ \mathrm{cm^3.mol^{-1}} = 6{,}62.10^{20}\ \text{lacunes.cm}^{-3}$$

La mobilité des lacunes est alors, en choisissant par exemple log $\sigma = -6{,}5$ ($\sigma = 3{,}16.10^{-7}\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$) à 424 °C :

$$u_i = 3{,}16.10^{-7}/(6{,}62.10^{20} \times 1{,}6.10^{-19}) = 3.10^{-9}\ \mathrm{cm}^2.\mathrm{V}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$$

4°) La mobilité des défauts est reliée au coefficient de diffusion D_i par la relation de Nernst-Einstein. Il vient, pour la même température de 424 °C (696 K) :

$$\begin{aligned} D_i &= \frac{kT \times u_i}{Ze} \\ &= \frac{1{,}318.10^{-23}\mathrm{J.K}^{-1} \times 697\ \mathrm{K} \times 3.10^{-9}\ \mathrm{cm}^2.\mathrm{V}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}}{1 \times 1{,}6.10^{-19}\ \mathrm{C}} \\ &= 1{,}72.10^{-10}\ \mathrm{cm}^2\mathrm{s}^{-1} \end{aligned}$$

puisque 1 eV = $1{,}6.10^{-19}$ C × 1 V = $1{,}6.10^{-19}$ J.

Cette valeur du coefficient de diffusion est très faible et le chlorure de potassium, même partiellement substitué, est loin d'être un bon électrolyte solide. Lorsqu'il est pur, il faut atteindre le point de fusion (1 041 K) pour avoir une conductivité de $2.10^{-4}\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$.

Exercice 13.2. Piles au lithium

Considérons les piles au lithium suivantes, dont l'électrolyte solide (ES) est l'iodure LiI :

a) Piles utilisées pour les stimulateurs cardiaques et les calculatrices de poche, fabriquées par centaines de milliers d'exemplaires :

$$\text{Acier } (-)|\text{Li}|\text{LiI (ES)}|\text{I}_2\ (\text{P}_2\text{VP})|\text{acier } (+)$$

P_2VP est le complexe I_2-poly-2-vinyle-pyridine à 92-94 % d'iode.

b) Piles sans autodécharge pouvant être stockées pendant 2 ans :

$$\text{Acier } (-)|\text{Li}|\text{LiI-Al}_2\text{O}_3\text{ (ES)}|\text{PbI}_2\text{, PbS}|\text{acier } (+)$$

c) Piles utilisées pour les calculatrices et dans les têtes de forages pétroliers :

$$\text{Acier } (-)|\text{Li}|\text{LiI-Li}_4\text{P}_2\text{S}_7\text{ (ES)}|\text{TiS}_2\ |\text{acier } (+)$$

1°) Quelles sont les réactions que l'on peut considérer aux interfaces ES-électrodes ?

2°) Quelle est la réaction chimique bilan se produisant dans chacune de ces piles et quelle est la grandeur thermodynamique que l'on peut déterminer ?

Considérons successivement les différentes piles :

a) Acier (-) (électrode 1) |Li |LiI ($\equiv Li^+ + I^-$) (ES) |I_2 (P_2VP) |acier (+) (électrode 2)
P_2VP est le complexe I_2-poly-2-vinyle-pyridine à 92-94 % d'iode duquel l'iode peut être libéré.

Les réactions aux interfaces électrode-électrolyte solide (ES) sont les suivantes :

– Interface ES-électrode 1 : Li (électrode 1) = Li^+(dans ES) + e^-
En termes de potentiels (électro)chimiques, cet équilibre conduit à :

$$\mu_{\text{Li}} = \tilde{\mu}_{\text{Li}^+} + \tilde{\mu}_{\text{e}}(1)$$

– Interface ES-électrode 2 : 2 I^- (ES) = I_2 (dans P_2VP) + 2 e^-
d'où :

$$2\tilde{\mu}_{\text{e}}(2) + \mu_{\text{I}_2} = 2\tilde{\mu}_{\text{I}^-}$$

Par convention, la force électromotrice de la pile a pour expression $E = E_2 - E_1$. Ce qui conduit à l'expression :

$$FE = \tilde{\mu}_e(1) - \tilde{\mu}_e(2)$$

où F = 96 450 C. Les potentiels électrochimiques des électrons en (1) et (2) sont tirés des équilibres entre l'ES et chacune des 2 interfaces, et l'on obtient :

$$FE = [\mu_{Li} - \tilde{\mu}_{Li^+}] - [\tilde{\mu}_{I^-} - 1/2\mu_{I_2}]$$

Si l'on considère que LiI et ($Li^+ + I^-$) sont 2 représentations différentes de l'iodure de lithium, on peut écrire :

$$Li^+ + I^- \equiv LiI$$

d'où :

$$\mu_{LiI} = \tilde{\mu}_{Li^+} + \tilde{\mu}_{I^-}$$

L'expression de FE devient alors :

$$FE = [\mu_{Li} + 1/2\mu_{I_2}] - [\mu_{LiI}]$$

C'est l'expression de $\Delta G_{TP} = \Sigma \nu_i \mu_i$ (*Chimie des solides*, p. 204) pour la réaction $LiI \rightarrow Li^+ + I^-$.
En développant les potentiels chimiques, il vient alors :

$$FE = \left[\mu^\circ_{Li} + 1/2\mu^\circ_{I_2}\right] - [\mu^\circ_{LiI}] + 1/2RT\,Ln\,a_{I_2}(\text{dans } P_2VP)$$

Ce qui s'écrit également :

$$FE = -\,\Delta G^\circ_f(LiI) + 1/2\,RT\,Ln\,a_{I_2}(\text{dans } P_2VP)$$

La réaction bilan est donc la formation de l'iodure de lithium à partir des éléments. L'enthalpie libre standard de formation a pour expression :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta^\circ = -270\,864\ J.mol^{-1} - 85{,}7\ T = -245\,330\ J.mol^{-1} \text{ à } 25\ °C$$

Si l'activité de l'iode est voisine de 1, FE > 0 et le potentiel de l'électrode 2 est supérieur au potentiel de l'électrode 1, ce qui correspond bien à la polarité de cette pile.

b) Pile sans auto-décharge car ne contenant que des composés non volatils :

(électrode 1) Acier (–) |Li |LiI-Al_2O_3 (ES)|PbI_2, PbS|acier (+) (électrode 2)

– Interface ES-électrode 1 : Li (électrode 1) = Li^+(dans ES) + e^-
  Dans l'électrode 2, le sulfure de plomb libère du plomb métallique selon la réaction :

$$PbS + 2e^- = Pb + S^{2-}$$

– Interface ES-électrode 2 : il y a équilibre avec les ions iodures de l'ES d'où :

$$PbI_2 = Pb + 2I^-$$

Il y a donc 2 réactions en parallèles :
d'une part :

$$2\ Li\ (\text{électrode 1}) = 2\ Li^+(\text{dans ES}) + 2\ e^-$$

$$PbI_2 + 2\ e^- = Pb + 2\ I^-$$

$$2\ Li + PbI_2 = 2\ LiI + Pb \quad \text{car} \quad LiI \equiv Li^+ + I^-$$

et d'autre part :

$$2\ Li\ (\text{électrode 1}) = 2\ Li^+(\text{dans ES}) + 2\ e^-$$

$$PbS + 2\ e^- = Pb + S^{2-}$$

$$2\ Li + PbS = Pb + Li_2S \quad \text{car} \quad Li_2S \equiv 2\ Li^+ + S^{2-}$$

Comme dans l'exercice précédent, la force électromotrice de la pile est reliée aux enthalpies libres standards de formation du iodure et du sulfure de lithium.

c) Piles utilisées pour les calculatrices et dans les têtes de forages pétroliers, car elles supportent des températures de 150 °C :

$$\text{Acier } (-)\ |Li\ |LiI\text{-}Li_4P_2S_7\ (ES)\ |TiS_2\ |\text{acier } (+)$$

À l'interface électrode 1-ES, c'est toujours l'équilibre :

$$Li\ (\text{électrode 1}) = Li^+(\text{dans ES}) + e^-$$

que l'on doit considérer. Mais l'utilisation de sulfure de titane, à l'électrode 2, implique un équilibre entre le sulfure et les ions S^{2-} de l'électrolyte conjoint, $Li_4P_2S_7$. De plus, le lithium peut être incorporé à TiS_2, si bien que là aussi deux réactions sont à considérer :

$$TiS_2 + 4\ e^- = Ti + 2\ S^{2-}$$

et

$$TiS_2 + x\ Li^+ + x\ e^- = Li_xTiS_2$$

Rappelons que le sulfure de titane est un semi-métal (*Chimie des solides*, p. 454) et donc conducteur électronique. Si la pile est utilisée non comme générateur mais comme récepteur, cela devient une méthode pour incorporer le lithium à certaines structures.

Exercice 13.3. Piles à base d'oxydes, AgI ou chalcogénures

Vérifier l'expression de la fem des piles suivantes :

a) $Pt_1|$ Fe, $FeO|ThO_2$, La_2O_3 (ES)|Co, WO_2, $Co_3W|Pt_2$

$$E = -1/4F[\Delta G°(Co_3W) + 2\Delta G°(FeO) - \Delta G°(WO_2)$$

b) $Pt_1|Ag|AgI$ (ES)$|Ag_2Se|$Se en solution (liq),C| Pt_2

$$E = -1/2F\ [\Delta G°(Ag_2Se) - RT\ Ln\ a_{Se}]$$

c) $Pt_1|Ag_2S$, H_2/H_2S(gaz)|AgI (ES)$|AgSbS_2$, Sb_2S_3, H_2/H_2S(gaz)$|Pt_2$

$$E = -1/F[\Delta G°(AgSbS_2)]$$

On remarquera que $1/2Ag_2S + 1/2Sb_2S_3 = AgSbS_2$

d) $Pt_1|Ag|AgI$ (ES)$|Ag_2Te|Pt_2$ $E = -(RT/F)\ Ln\ a_{Ag}(2)$

e) $Pt_1|$ Ga (liq), $Ga_2O_3|ZrO_2$-CaO (ES)|Ni-Ga, $Ga_2O_3|Pt_2$

$$E = -(RT/3F)\,Ln\,a_{Ga}(Ni\text{-}Ga)$$

f) $Pt_1|$ Fe, $FeO|ZrO_2$-CaO (ES)|Fe-Ni, (Fe-Ni)O$|Pt_2$

$$E = \frac{RT}{4F}Ln\frac{P_{O_2}(Fe - Ni/(Fe,Ni)O}{P_{O_2}(Fe/FeO)}$$

---

a) Considérons la pile :

$$Pt_1|Fe, FeO|ThO_2, La_2O_3(ES)|Co, WO_2, Co_3W|Pt_2$$

C'est une pile à O^{2-} puisque l'électrolyte solide est constitué de thorine partiellement substituée à l'oxyde de lanthane trivalent, conduisant à la formation de lacunes anioniques. La force électromotrice de cette pile a pour expression (*Chimie des solides*, p. 493) :

$$E = \frac{RT}{4F}Ln\frac{P_{O_2}(2)}{P_{O_2}(1)}$$

Il faut donc faire apparaître l'oxygène gazeux dans chaque réaction d'électrode, soit :

Électrode 1 $\quad Fe + 1/2\ O_2 = FeO$

Électrode 2 $\quad Co_3W + O_2 = 3\ Co + WO_2$

À chaque interface Électrode – ES, on doit considérer l'équilibre virtuel : $1/2\,O_2 + 2\,e^- = O^{2-}$

Dans chaque électrode, l'oxygène atomique pris en compte est en fait gazeux ou lié au métal, suivant le schéma de contact triple (*Chimie des solides*, p. 494). Dans chaque cas, on considère l'équilibre :

O (dans l'oxyde) ≡ 1/2 O_2 (dans le gaz en équilibre avec l'oxyde)

Nous avons alors :

À l'électrode 1 : $2Fe + O_2 = 2\ FeO$ avec $2\ \Delta G°\ (FeO) = -\ RT\ Ln\ K = RT\ Ln\ PO_2(1)$

À l'électrode 2 :

$$Co_3W + O_2 = 3Co + WO_2$$

L'enthalpie libre standard de cette réaction est :

$$\Delta G^\circ_R = \Delta G^\circ(WO_2) + 3\Delta G^\circ(Co) - \Delta G^\circ(Co_3W) - \Delta G^\circ(O_2)$$

avec $\Delta G°\ (Co) = \Delta G°\ (O_2) = 0$ par définition. Il reste donc :

$$\Delta G^\circ_R = \Delta G^\circ(WO_2) - \Delta G^\circ(Co_3W) = -RT\,Ln\,K = RT\,Ln\,PO_2(2)$$

La force électromotrice de la pile a donc pour expression :

$$E = (1/4F)[RT\,Ln\,PO_2(2) - RT\,Ln\,pO_2(1)]$$
$$E = (1/4F)[\Delta G^\circ(WO_2) - \Delta G^\circ(Co_3W) - 2\Delta G^\circ(FeO)]$$

b) Pour expliciter les processus qui se produisent au sein des différents compartiments de la pile, on peut représenter par des flèches le sens de déplacement des espèces migrantes, en cas de décharge de la pile :

$$Pt_1|Ag|AgI(ES)|Ag_2Se|Se \text{ en solution (liq)}, C|Pt_2$$

$$\leftarrow \quad \rightarrow \quad \rightarrow \quad \leftarrow$$

$$2e^- \quad 2Ag^+ \quad 2Ag^+ \quad 2e^-$$

C'est une pile à iodure d'argent dans laquelle l'élément diffusant de l'électrolyte solide est l'ion Ag^+. À l'interface de chacune des interfaces électrode-ES, nous avons les équilibres virtuels :

$$\text{Électrode 1 :} \quad Ag(\text{électrode 1}) = Ag^+(ES) + e^-$$
$$\text{Électrode 2 :} \quad Ag(\text{dans } Ag_2Se) = Ag^+(ES) + e^-$$

auquel il faut rajouter la réaction : $2\ Ag + Se\ (liq) = Ag_2Se$

Dans l'électrode 2, l'argent est combiné au sélénium pour donner un composé non stœchiométrique $Ag_{2-x}S$. Le carbone ne sert que d'électrode inerte, permettant la circulation des électrons. À l'interface $Ag_2Se|Se$ (liq), il se produit la réaction $Se + 2\ e^- \rightarrow Se^{2-}$, où les ions séléniures réagissent avec les

ions Ag^+ pour donner Ag_2Se. On a donc la réaction globale dans les compartiments de l'électrode (2) :

$$Se^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2Se$$

Les réactions d'électrodes, en termes de potentiels (électro)-chimiques, conduisent aux égalités :

$$\tilde{\mu}_{Ag^+} + \tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{Ag}$$

et

$$\mu_{Se} + 2\tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}_{Se^{2-}}$$

Le traitement antérieur, qui consiste à écrire FE = potentiel électrochimique des électrons dans l'électrode (1) - potentiel électrochimique des électrons dans l'électrode (2), conduit à :

$$\tilde{\mu}_{e^-}(1) - \tilde{\mu}_{e^-}(2) = \left[\mu_{Ag} - \tilde{\mu}_{Ag^+}\right] - [1/2\tilde{\mu}_{Se^{2-}} - 1/2\mu_{Se}]$$

Ce qui n'est rien d'autre que :

$$FE = [(\mu_{Ag} + 1/2\mu_{Se}) - 1/2\mu_{Ag_2Se}]$$

car $Ag^+ + 1/2\ Se \equiv 1/2\ Ag_2Se$.

Dans l'électrode (1), l'argent est un métal pur, donc son activité est égale à 1, tandis que dans l'électrode (2), le sélénium est en solution, en équilibre avec Ag_2Se_{1-y}, qui est en fait un composé non stœchiométrique. Dans ce système, le potentiel chimique du sélénium est de la forme : $\mu° + RT\ Ln\ a$. D'où :

$$FE = -\Delta G°(Ag_2Se) + RT\,Ln\,a_{Se}$$

On a donc bien :

$$E = -1/2F[\Delta G°(Ag_2Se) - RT\,Ln\,a_{Se}]$$

c) Soit la pile :

$$Pt_1|Ag_2S, H_2/H_2S(gaz)|AgI(ES)|AgSbS_2, Sb_2S_3, H_2/H_2S(gaz)|Pt_2$$

Dans les deux électrodes, les mélanges gazeux H_2/H_2S servent à maintenir une activité du soufre constante dans les deux sulfures. La réaction bilan de cette cellule est la formation de $AgSbS_2$ à partir de Ag_2S de l'électrode (1) et de Sb_2S_3 de l'électrode (2). La décharge de la pile s'accompagne donc du transfert d'argent de (1) vers (2) à travers l'ES. Les réactions que l'on peut considérer sont les suivantes :

– En (1) : $Ag_2S \rightarrow 2\ Ag + 1/2\ S_2$ (en équilibre avec H_2/H_2S)
et $2\ Ag \rightarrow 2\ Ag^+ + 2\ e^-$

– En (2) : 2 Ag^+ + 2 e^- + 3/2 S_2 (en équilibre avec H_2 / H_2S) + 2 $Sb_2S_3 \rightarrow$ 2 $AgSbS_2$
La réaction bilan est donc :

$$Ag_2S + Sb_2S_3 \rightarrow AgSbS_2$$

À partir des potentiels électrochimiques des électrons en (1) et (2), on obtient comme précédemment :

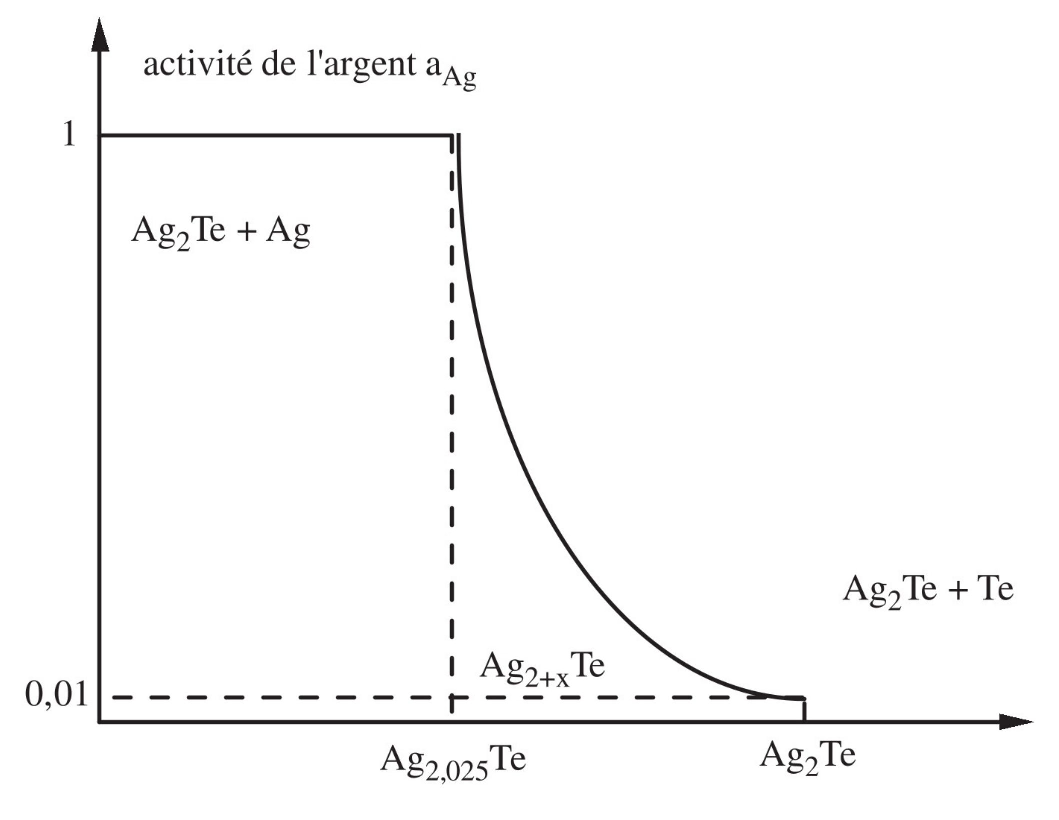
$$E = -1/F[\Delta G°(AgSbS_2)]$$

en considérant l'enthalpie libre de formation du sel double, non pas à partir des éléments mais des sels simples : Ag_2S et Sb_2S_3 et en admettant que $\mu_{AgSbS2} \equiv \mu_{Ag2S} + \mu_{Sb2S3}$. On supposera également que, dans chacun des compartiments (1) et (2), la pression partielle de soufre est égale à 1 atmosphère.

d) Dans la pile :

$$Pt_1|Ag|AgI(ES)|Ag_2Te|Pt_2$$

on a un cas identique à celui du cas b), sauf que les électrodes (1) et (2) sont constituées de deux composants purs Ag et Ag_2Te. Mais Ag_2Te est un composé non stœchiométrique dont le diagramme de phases est représenté ci-dessous :



Dans l'expression du potentiel chimique de l'argent, on a donc un terme en RT Ln a_{Ag}, contrairement à la pile b) où l'on a Ag_2Se stœchiométrique en

présence de sélénium, dont l'activité est variable. Les réactions d'électrodes sont donc :

$$-\text{Électrode 1} : \quad Ag(\text{électrode 1}) = Ag^+(ES) + e^-$$
$$-\text{Électrode 2} : \quad Ag(\text{dans } Ag_2Te) = Ag^+(ES) + e^-$$

En éliminant les potentiels électrochimiques des électrons et des ions Ag^+, la force électromotrice de la pile est alors :

$$FE = \mu_{Ag}(1) - \mu_{Ag}(2) = -RT\,Ln\,a_{Ag}(2)$$

e) $Pt_1|Ga$ (liq), $Ga_2O_3|ZrO_2$-CaO (ES)|Ni-Ga, $Ga_2O_3|Pt_2$
C'est encore une pile à O^{2-}, puisque l'électrolyte solide est constitué de zircone partiellement substituée à l'oxyde de calcium divalent, conduisant à la formation de lacunes anioniques. Il faut encore faire apparaître l'oxygène gazeux dans chaque réaction d'électrode :

$-$Électrode 1 : $2Ga + 3/2O_2 = Ga_2O_3$

avec $\Delta G°(Ga_2O_3) = -RT\,Ln\,K = RT\,Ln[PO_2(1)]^{3/2}$

$-$Électrode 2 : $2\,Ga$ en solution solide avec le nickel $+3/2O_2 = Ga_2O_3$

avec $\Delta G°(Ga_2O_3) = -RT\,Ln\,K = RT\,Ln[PO_2(2)]^{3/2} + RT\,Ln(a_{Ga})^2$

À chaque interface Électrode – ES, on doit toujours considérer l'équilibre virtuel :

$$1/2O_2 + 2\,e^- = O^{2-}$$

ce qui conduit à la fem déjà vue :

$$E = \frac{RT}{4F} Ln \frac{P_{O_2}(2)}{P_{O_2}(1)}$$

Il vient alors :

$$E = RT\ /4F\left[\left(2/3\Delta G°(Ga_2O_3) - 2/3\,RT\,Ln(a_{Ga})^2\right) - (2/3\Delta G°(Ga_2O_3)\right]$$

Soit :

$$Ln(a_{Ga})E = -RT\,Ln(a_{Ga})\ /3F$$

f) $Pt_1|$ Fe, FeO$|ZrO_2$-CaO (ES)|Fe-Ni, (Fe-Ni)O$|Pt_2$
Là encore, il s'agit d'extraire l'expression de la pression d'oxygène des constantes d'équilibre des 2 compartiments.

– Électrode 1 : $Fe + 1/2O_2 = FeO$
avec $\Delta G°(FeO) = -RT\,Ln\,K = RT\,Ln[PO_2(1)]^{1/2}$

– Électrode 2 :

Fe en solution solide avec le nickel $+1/2O_2$ = oxyde mixte (Fe-Ni)O ≡ solution solide FeO-NiO avec :

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(Fe_{1-x}Ni_xO) &= -RT\,Ln\,K \\ &= RT\,Ln[PO_2(2)]^{1/2} + RT\,Ln(a_{Fe}) - RT\,Ln(a_{FeO})\end{aligned}$$

soit :

$$RT\,Ln[PO_2(2)] = 2\Delta G^\circ(Fe_{1-x}Ni_xO) - 2RT\,Ln(a_{Fe}) - 2\,RT\,Ln(a_{FeO})$$

Donc la formule classique qui consiste à poser :

$$E = \frac{RT}{4F} Ln \frac{P_{O_2}(2)}{P_{O_2}(1)}$$

revient à écrire :

$$\begin{aligned}E = RT\big[&2\Delta G^\circ(Fe_{1-x}Ni_xO) - 2\,RT\,Ln(a_{Fe}) \\ &- 2RT\,Ln(a_{FeO}) - 2\Delta G^\circ(FeO)\big]/4F\end{aligned}$$

Exercice 13.4. Mesure de l'activité d'un métal dans un alliage

La conduction ionique de NaCl peut être augmentée par dopage avec $AlCl_3$; ce composé devient alors un électrolyte solide utilisé dans la pile suivante, qui permet de mesurer l'activité de l'aluminium dans une solution Al-Zn titrant 38 % d'Al à 380 °C.

$$Pt_1|Al(1)|NaCl - AlCl_3(ES)|\text{alliage Al-Zn}|Pt_2$$

a) Quels sont les défauts à l'origine de la conduction ionique de l'électrolyte ?

b) Quel est le signe de la fem de cette pile ?

c) Calculer l'activité de l'aluminium sachant que $|E| = 7{,}43$ mV.

---

a) Le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ peut former une solution solide avec NaCl (réseau hôte) par substitution des ions Na^+ par les ions Al^{3+}. Cette substitution conduit à l'apparition de lacunes cationiques selon le processus :

$$AlCl_3 \xrightarrow{Na/Cl=1} Al_{Na}^{\bullet\bullet} + 3Cl_{Cl}^{\times} + 2V_{Na}^{'}$$

Le chlorure de sodium, isolant, est ainsi devenu conducteur ionique par lacunes cationiques et peut être utilisé comme électrolyte solide. En cas de circulation des ions dans l'ES, l'espèce migrante est l'ion Al^{3+} de rayon ionique 51 pm, alors que l'ion Na^+ mesure 97 pm.

b) Les équilibres virtuels aux interfaces électrode-ES sont :
– à l'électrode 1 : $Al(1) = Al^{3+}(1) + 3\,e^-$ (1)
d'où :

$$\mu_{Al(1)} = \tilde{\mu}_{Al^{3+}(1)} + 3\tilde{\mu}_{e^-(1)}$$

– de même à l'électrode 2 : $Al(2) = Al^{3+}(2) + 3\,e^-$ (2)
et

$$\mu_{Al(2)} = \tilde{\mu}_{Al^{3+}(2)} + 3\tilde{\mu}_{e^-(2)}$$

En éliminant les potentiels électrochimiques des électrons dans l'expression de FE, il vient :

$$FE = \tilde{\mu}_{e^-(1)} - \tilde{\mu}_{e^-(2)} = 1/3\left[\left(\mu_{Al(1)} - \tilde{\mu}_{Al^{3+}(1)}\right) - \left(\mu_{Al(2)} - \tilde{\mu}_{Al^{3+}(2)}\right]\right.$$

Les potentiels électrochimiques des ions Al^{3+} sont les mêmes en (1) et (2), sinon il y aurait transfert spontané de ces ions. Il reste donc :

$$FE = 1/3\left[\left(\mu_{Al(1)} - \mu_{Al(2)}\right]\right. = 1/3\left[\mu^{\circ}_{Al(1)} - \left(\mu^{\circ}_{Al(2)} + RT\,\mathrm{Ln}\,a_{Al(2)}\right)\right]$$

Soit :

$$\mathrm{FE} = -1/3\,\mathrm{RT\,Ln\,a_{Al}}$$

si l'on prend comme état standard l'aluminium solide pur, $a_{Al} < 1$ d'où $\mathrm{Ln}\ a_{Al} < 0$, donc E = + 0,00743 V.

c) $\mathrm{Ln\,a_{Al}} = -3\mathrm{FE/RT} = -(3 \times 96450 \times 0{,}00743/8{,}31 \times 653) = -0{,}39$ et $a_{Al} = 0{,}674$
Le coefficient d'activité est alors γ = a / x = 0,674 / 0,38 = 1,77.

La technique électrochimique est très utilisée pour mesurer les propriétés thermodynamiques des systèmes métalliques, à condition de trouver un électrolyte convenable.

Exercice 13.5. Mesure des grandeurs thermodynamiques d'un système « métal-oxyde »

On donne la pile :

$$Pt_1|Fe, FeO|ZrO_2 - CaO(ES)|Ni, NiO|Pt_2$$

Les valeurs de la fem de cette pile en fonction de la température sont :

T (K)	1 075	1 125	1 175	1 222
E (mV)	–262	–268	–278	–280

Sachant que l'enthalpie libre standard de formation de FeO a pour expression :

$$\Delta G_f^\circ(FeO)[J.mol^{-1}] = -264\,176 + 58{,}73\ T$$

en déduire l'expression de $\Delta G_f^\circ(NiO)$, ainsi que l'enthalpie et l'entropie standard de NiO.

L'expression de la force électromotrice de cette pile est :

$$E = \frac{RT}{4F} Ln \frac{P_{O_2}(2)}{P_{O_2}(1)}$$

Ce qui conduit à :

$$\begin{aligned} 4FE &= RT\,Ln\,P_{O_2}(2) - RT\,Ln\,P_{O_2}(1) \\ &= 2\Delta G_f^\circ(NiO) - 2\Delta G_f^\circ(FeO) \end{aligned}$$

où les $\Delta G_f{}^\circ$ sont les enthalpies libres standard de formation des oxydes à partir des éléments. On a donc :

$$\Delta G_f^\circ(NiO) = \Delta G_f^\circ(FeO) + 2FE$$

Portons sur un graphe les valeurs de 2 FE. On obtient une droite qui a pour expression :

$$-23\,490 - 25{,}2\ T$$

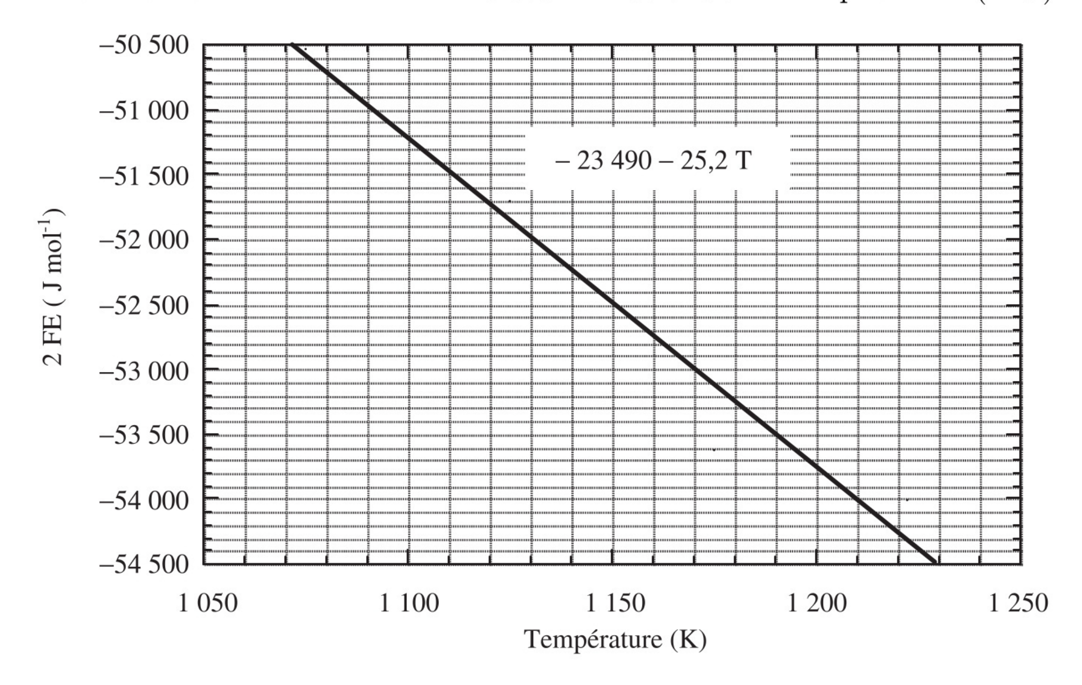
Si l'on ajoute ces valeurs à l'expression de $\Delta G_f^\circ(FeO) = -264\,176 + 58{,}73\ T$ on obtient :

$$\Delta G_f^\circ(NiO) = -240\,686 + 35{,}53\ T = \Delta H^\circ - T\Delta^\circ S$$

ce qui, par identification, donne :

$$\Delta H^\circ(NiO) = -240\ 686\ J.mol^{-1} \text{ et } \Delta S^\circ(NiO) = 33{,}53\ J.mol^{-1}.K^{-1}$$

Remarque : On trouve, dans les tables de données thermodynamiques, des valeurs fluctuantes variant de – 240 350 à – 239 510 J.mol^{-1} pour $\Delta H°(NiO)$.



Exercice 13.6. Détermination de l'enthalpie libre standard de formation d'un oxyde complexe

---

Imaginer une pile pour déterminer l'enthalpie libre standard de formation de $CrWO_4$ selon la réaction :

$$W\ (\text{sol.pur}) + 1/2\ Cr_2O_3 + 5/4\ O_2 \rightarrow CrWO_4$$

Si le compartiment (1) de cette pile est constitué du couple Ni-NiO, la fem de cette pile est :

$$E\ (\text{mV}) = -279 - 0{,}0173\ T$$

Donner l'expression en fonction de la température de $\Delta G_f^\circ(CrWO_4)$. On utilisera pour cela l'expression de $\Delta G_f^\circ(NiO)$ de l'exercice précédent.

Pour déterminer l'enthalpie libre de formation du tungstate de chrome, il faut construire une pile dont l'un des compartiments est constitué des ingrédients impliqués dans la réaction cherchée, à savoir W, Cr_2O_3 et $CrWO_4$ qui formeront l'électrode (2). L'électrolyte solide peut être de la zircone yttriée et l'électrode (1) est le couple Ni-NiO.

$$\text{Pt (1)}|\text{Ni-NiO}|ZrO_2,\ Y_2O_3|W,\ Cr_2O_3 \text{ et } CrWO_4\ |\text{Pt (2)}$$

La réaction à considérer à l'électrode (2) est, rapportée à une mole d'oxygène :

$$4/5\ W + 2/5\ Cr_2O_3 + O_2 = 4/5\ CrWO_4$$

donc

$$RT\ Ln\ P_{O_2}(2) = 4/5\ \Delta G_f^\circ\ (CrWO_4)$$

En (1), nous avons 2 Ni + O_2 = 2 NiO avec $RT\ Ln\ P_{O_2}(1) = 2\ \Delta G_f^\circ\ (NiO)$. La fem de cette pile est telle que :

$$\begin{aligned} 4FE &= RT\,Ln\,P_{O_2}(2) - RT\,Ln\,P_{O_2}(1) \\ &= 4/5\Delta G_f^\circ(CrWO_4) - 2\Delta G_f^\circ(NiO). \end{aligned}$$

d'où :

$$\Delta G_f^\circ(CrWO_4) = 5FE + 5/2\Delta G_f^\circ(NiO)$$

avec :

$$\Delta G_f^\circ(NiO) = -240\ 686 + 35{,}53\ T$$

donc :

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ(CrWO_4) &= (5 \times 96\ 500) \times (-0{,}279 - 0{,}0173.10^{-3}\ T) \\ &\quad + 5/2 \times (-240\ 686 + 35{,}53\ T) \\ &= (-134\ 617 - 601\ 715) + (-8{,}34 + 88{,}82)\ T \\ &= -736\ 330 + 80{,}48\ T(J.mol^{-1}) \end{aligned}$$

Exercice 13.7. Pile à fluorine. Détermination de l'enthalpie libre standard de formation Cu_2S

Exercice 13.1

On veut mesurer l'énergie libre standard de formation $\Delta G_f^\circ(Cu_2S)$ du sulfure cuivreux à partir de l'énergie libre standard de formation $\Delta G_f^\circ(Ag_2S)$ du sulfure d'argent, tous deux étant des solides purs. Cette dernière grandeur a pour expression $\Delta G°f(Ag_2S) = -\ 31\ 770 + 143\ T\ (J.mol^{-1})$. Pour cela, on construit la pile :

$$Pt_1|\ Cu, Cu_2S, CaS|\ CaF_2(ES)|CaS, Ag_2S, Ag|Pt_2$$

1°) Quelles sont les réactions d'équilibre qui se produisent dans chaque électrode et aux interfaces ES-électrode ?

2°) Quelle est la réaction totale qui se produit dans cette pile ?

3°) Donner l'expression de E en fonction de $\Delta G_f^\circ(Cu_2S)$ et de $\Delta G_f^\circ(Ag_2S)$, dans le cas où $p_{S2} = 1$ atm.

En déduire l'expression de $\Delta G_f^\circ(Cu_2S)$ sachant que la fem de cette pile a pour formule, en fonction de la température :

$$E\ (volt) = 2{,}95.10^{-5}\ T + 0{,}2084$$

La pile considérée $Pt_1|Cu, Cu_2S, CaS|CaF_2(ES)|CaS, Ag_2S, Ag|Pt_2$ est une pile dont l'électrolyte solide est la fluorine, conducteur ionique par ions F^-interstitiels.

1°) Les réactions d'électrode sont les suivantes :

• Électrode (1) : il faut faire apparaître la réaction de formation de Cu_2S en soulignant les processus sucessifs :

	Réactions chimiques		équilibres virtuels
Électrode	$2\ Cu + 1/2\ S_2$	$= Cu_2S$	$= 2\ Cu^+ + S^=$
et	CaS	$= Ca + 1/2\ S_2$	$= Ca^{++} + S^=$
interface électrode-ES	$2\ F^-$	$= F_2 + 2\ e^-$	
dans ES	$Ca + F_2$	$= CaF_2$	$= Ca^{++} + 2\ F^-$

réaction totale

$$2\ Cu + CaS + 2\ F^- = Cu_2S + CaF_2 + 2\ e^-$$

• Électrode (2) : il faut faire apparaître la réaction de formation de Ag_2S, mais en sens inverse pour faire disparaître, dans le bilan, les composés intermédiaires.

	Réactions chimiques	équilibres virtuels
Électrode	$Ag_2S = 2\ Ag + 1/2\ S_2$	$= 2\ Ag^+ + S^=$
et	$Ca + 1/2\ S_2 = CaS$	$= Ca^{++} + S^=$
interface électrode-ES	$F_2 + 2\ e^- = 2\ F^-$	
dans ES	$CaF_2 = Ca + F_2$	$= Ca^{++} + 2\ F^-$

réaction totale

$$Ag_2S + CaF_2 + 2\ e^- = 2\ Ag + CaS + 2\ F^-$$

2°) La réaction de pile s'obtient en éliminant les électrons entre les deux réactions bilans ci-dessus, c'est-à-dire en faisant leur somme, soit :

$$2Cu + Ag_2S = Cu_2S + 2Ag$$

D'autre part, la fem de la pile s'exprime par :

$$FE = \tilde{\mu}_e(1) - \tilde{\mu}_e(2)$$

Les électrons ne peuvent apparaître que par les réactions :

$$Cu = Cu^+ + e^- \quad \text{et} \quad Ag = Ag^+ + e^-$$

d'où :

$$\mu_{Cu} = \tilde{\mu}_e(1) + \tilde{\mu}_{Cu^+} \qquad \mu_{Ag} = \tilde{\mu}_e(2) + \tilde{\mu}_{Ag^+}$$

On a donc :

$$FE = (\mu_{Cu} - \tilde{\mu}_{Cu^+}) - (\mu_{Ag} - \tilde{\mu}_{Ag^+})$$

Pour faire apparaître la réaction bilan, il suffit d'introduire les potentiels chimiques des ions $S^=$ et du soufre dans chaque parenthèse, c'est-à-dire :

$$2FE = (2\mu_{Cu} - 2\tilde{\mu}_{Cu^+} + 1/2\mu_{S_2} - \tilde{\mu}_{S^=}) - (2\mu_{Ag} - 2\tilde{\mu}_{Ag^+} + 1/2\mu_{S_2} - \tilde{\mu}_{S^=})$$

Mais :

$$2\tilde{\mu}_{Ag} + \tilde{\mu}_{S^=} = \mu_{Ag_2S} \ \text{ et } \ 2\tilde{\mu}_{Cu} + \tilde{\mu}_{S^=} = \mu_{Cu_2S}$$

D'où :

$$2FE = (2\mu_{Cu} + 1/2\mu_{S_2} - \mu_{Cu_2S}) - (2\mu_{Ag} + 1/2\mu_{S_2} - \mu_{Ag_2S})$$

Ce qui n'est rien d'autre que :

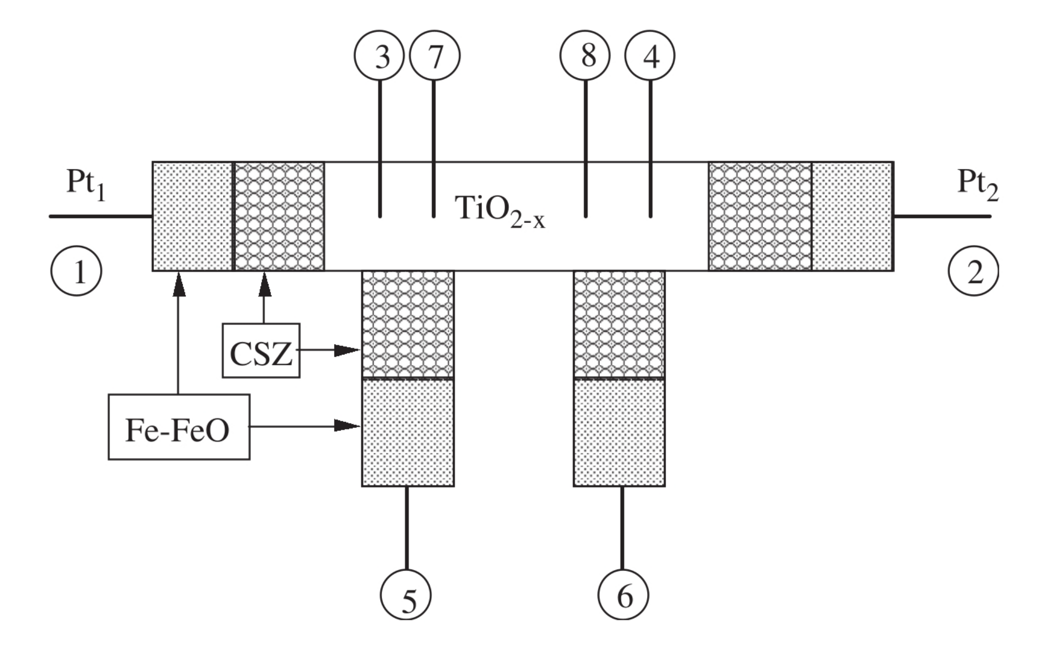
$$2FE = -\Delta G_f^\circ(Cu_2S) + \Delta G_f^\circ(Ag_2S)$$

3°) Il vient alors, en supposant que la pression de soufre est égale à 1 atmosphère :

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ(Cu_2S) &= -2FE + \Delta G_f^\circ(Ag_2S) \\ &= -2 \times 96\,500 \times (0{,}2084 + 2{,}95.10^{-5}\ T) + (-31\,770 + 134\ T) \\ &= -71\,990 + 128{,}3\ T(J.mol^{-1}) \end{aligned}$$

Exercice 13.8. Détermination des conductivités partielles dans le dioxyde de titane

On considère le dispositif suivant, permettant de mesurer les conductivités électronique σ_e et ionique σ_i du dioxyde de titane non stœchiométrique TiO_{2-x} :



1°) On fait circuler un courant i = 1 mA par les fils 3 et 4 et on mesure une différence de potentiel électrostatique $\Delta\Phi = 0{,}493$ mV entre les fils 7 et 8, distants de 2,5 cm.

2°) On fait circuler le même courant par les fils 1 et 2 et on mesure $\Delta\Phi = 178$ mV entre les fils 5 et 6, distants de 2,5 cm.

Le dioxyde TiO_2 réduit est un conducteur mixte et la zircone dopée à la chaux CaO (CSZ) est une électrode dite bloquante pour les électrons. Expliquez ce qui se passe lors de chaque expérience. Que mesure-t-on ? À partir de ces résultats, peut-on dire que le dioxyde de titane est un conducteur majoritairement ionique ou électronique ?

3°) En déduire un ordre de grandeur du rapport des coefficients d'Onsager L_{22}/L_{11}.

1°) Le courant i circulant par les fils 3 et 4, qui sont des fils de platine, est un courant électronique. Le flux ionique J_1 est nul tandis que le flux d'électrons J_2 est tel que $i = i_2 = -J_2F$. TiO_2 est un conducteur mixte par électrons et ions $O^{=}$. Pour définir la conductivité électronique σ'_e en l'absence

de conductivité ionique, utilisons les relations de Wagner simplifiées (*Chimie des solides*, p. 506). Le flux ionique, ici nul, a pour expression :

$$J_1 = L_{11}\nabla\tilde{\mu}_1 + L_{12}\nabla\tilde{\mu}_2 = 0$$

Le gradient de potentiel électrochimique des ions est :

$$\nabla\tilde{\mu}_1 = -\frac{L_{12}}{L_{11}}\nabla\tilde{\mu}_2$$

En portant ce gradient dans l'expression du flux électronique J_2, il vient :

$$J_2 = L_{22}\nabla\tilde{\mu}_2 + L_{21}\nabla\tilde{\mu}_1 = \nabla\tilde{\mu}_2\left(L_{22} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{11}}\right) = -\frac{i}{F}$$

Les arrivées de courant appartenant au même métal, il n'y a pas de gradient de potentiel chimique des électrons, si bien que leur gradient de potentiel électrochimique se limite au gradient de potentiel électrostatique :

$$\nabla\tilde{\mu}_2 = -F\nabla\Phi$$

On définit alors la conductivité électronique, en l'absence de conductivité ionique :

$$\sigma'_e = -\left(\frac{i}{\nabla\Phi}\right)_{J_1=0, i\to 0}$$

Il faut effectuer la mesure avec le courant le plus faible possible. Les ions sont bloqués aux électrodes métalliques constituées par les fils de platine. On a formellement :

$$\sigma'_2 = -\left(\frac{i}{\nabla\Phi}\right) = \frac{F\nabla\tilde{\mu}_2\left(L_{22} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{11}}\right)}{\nabla\Phi}$$

et pratiquement :

$$\sigma'_2 = \frac{10^{-3}(A)}{\frac{0{,}493\ 10^{-3}(V)}{2{,}5(cm)}} = 5{,}07\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$$

2°) Lorsque l'on fait passer le même courant entre les fils de platine 1 et 2, des électrons circulent dans le platine et les électrodes de Fe-FeO, mais sont arrêtés par la zircone qui, étant un conducteur ionique, est une électrode bloquante pour les électrons. Le transport des charges électriques se fait par les ions $O^{=}$ qui prennent le relais des électrons. Pour analyser les processus de changement de nature des porteurs, examinons les réactions aux différentes interfaces, en supposant que les électrons vont de 2 vers 1 (courant 1 vers 2). À chaque fois, on se souviendra des réactions virtuelles :

$O^{=}$ (entité ionique migrante dans l'ES) = O (dans l'oxyde, entité liée au réseau) + 2 électrons libres

Les différentes étapes sont résumées sur le dessin suivant :

Par l'intermédiaire des électrodes 5 et 6, on mesure la différence de potentiel électrochimique des électrons. Il n'y a pas de transport électronique, donc $J_2 = 0$. En développant, on a :

$$J_2 = L_{22}\nabla\tilde{\mu}_2 + L_{21}\nabla\tilde{\mu}_1$$

d'où :

$$\nabla\tilde{\mu}_2 = -\frac{L_{21}}{L_{22}}\nabla\tilde{\mu}_1$$

que l'on porte dans l'expression de J_1 :

$$J_1 = L_{11}\nabla\tilde{\mu}_1 + L_{12}\nabla\tilde{\mu}_2 = \nabla\tilde{\mu}_1\left(L_{11} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{11}}\right)$$

avec $L_{12} = L_{21}$.

Il n'y a pas de gradient de potentiel chimique de l'oxygène, puisque le couple Fe-FeO impose un potentiel constant de part et d'autre des conducteurs ioniques. Donc le gradient de potentiel électrochimique des ions se limite à :

$$\nabla\tilde{\mu}_1 = -2F\nabla\Phi$$

On définit maintenant une conductivité ionique, en l'absence de conductivité électronique. On a pratiquement, comme dans la première question :

$$\sigma'_1 = -\left(\frac{i}{\nabla\Phi}\right)_{J_2=0, i\to 0} = \frac{10^{-3}(\mathrm{A})}{\frac{178\ 10^{-3}(\mathrm{V})}{2{,}5(\mathrm{cm})}} = 0{,}014\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$$

La conductivité ionique est bien plus faible que la conductivité électronique, surtout en raison de la plus faible mobilité des ions.

3°) Reprenons l'expression de σ'$_1$ en remarquant que l'on a $J = -i/zF$:

$$\sigma'_1 = -\left(\frac{i}{\nabla\Phi}\right) = \frac{2FJ_1}{\nabla\Phi} = \frac{2F}{\nabla\Phi}\left(L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}}\right) \times (-2F\nabla\Phi)$$

En procédant de même pour σ'_2, il vient :

$$\sigma'_2 = -\left(\frac{i}{\nabla\Phi}\right) = -F^2\left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}}\right)$$

d'où :

$$\frac{\sigma'_2}{\sigma'_1} = \frac{-F^2\left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}}\right)}{-4F^2\left(L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}}\right)} = \frac{F^2L_{22}\left(1 - \frac{L_{12}^2}{L_{11}L_{22}}\right)}{4F^2L_{11}\left(1 - \frac{L_{12}^2}{L_{22}L_{11}}\right)}$$

et

$$\frac{L_{22}}{L_{11}} = 4\frac{\sigma'_2}{\sigma'_1}$$

d'où le rapport :

$$\frac{L_{22}}{L_{11}} = 4 \times \frac{5{,}07}{1{,}4.10^{-2}} = 1\,450$$

Chapitre 14

Pouvoir thermoélectrique

- **Objectif** : Initier le lecteur à la notion de pouvoir thermoélectrique, appliquée aux oxydes.
- **Prérequis** :
  1. Effet Seebeck
  2. Non stœchiométrie

Exercice 14.1. Pouvoir thermoélectrique du dioxyde de titane non stœchiométrique

Estimer le pouvoir thermoélectrique du dioxyde de titane non stœchiométrique TiO_{2-x}, à 1100 °C, à partir de sa composition. Pour cela, on soumet un barreau d'oxyde fritté à différentes atmosphères oxydo-réductrices et on mesure, par thermogravimétrie, les écarts à la stœchiométrie x en fonction de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} exprimée en atmosphères. On obtient les résultats suivants : en prenant un modèle de défauts ponctuels convenable,

$-\log_{10} P_{O_2}$	5,65	6,415	8,422	9,394	9,856	10,505	13,368
x ($\times 10^4$)	1,2	1,9	3,3	4,7	5,6	6,8	26,3

calculer la concentration en électrons et calculer le pouvoir thermoélectrique correspondant.

Données :

– masse molaire du dioxyde TiO_2 : 79,9 g.mol^{-1},

– masse volumique du dioxyde TiO_2 : 4,26 g.cm^{-3},

– densité d'états effective à 1100 °C : $N_C = 1{,}8.10^{21}$ cm^{-3}.

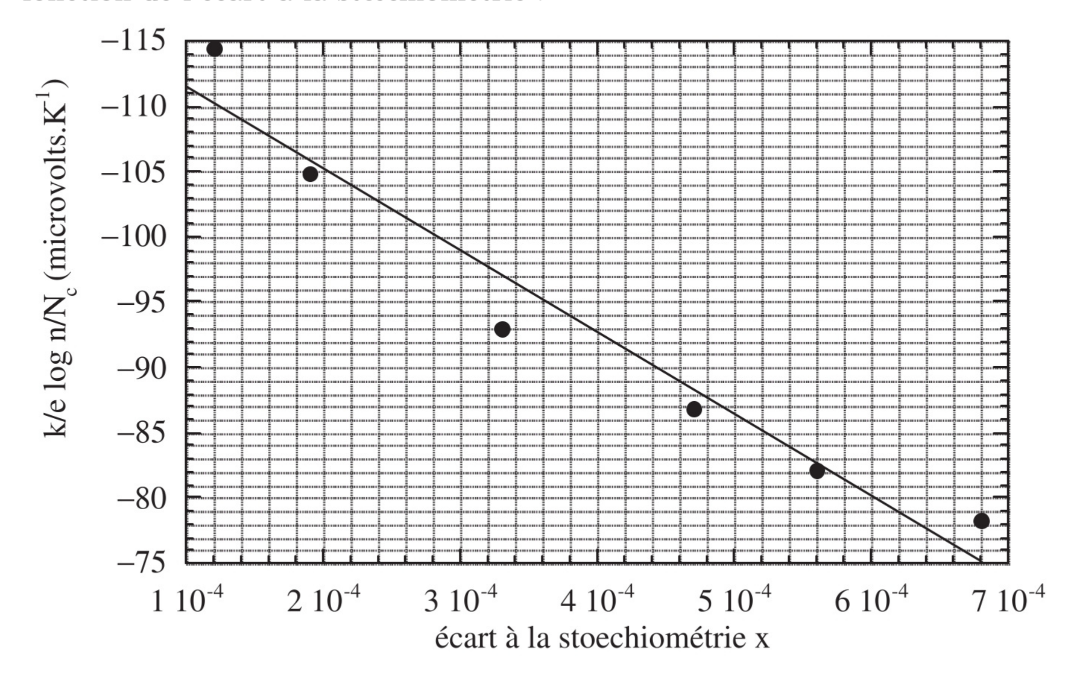
Si l'on admet, comme on l'a vu antérieurement, que les défauts de non-stœchiométrie dans TiO_2 sont des lacunes d'oxygène doublement ionisées, accompagnées de la libération de 2 électrons par lacune, la concentration électronique n en fonction de l'écart à la stœchiométrie est x = 2n. La concentration électronique par cm^3 est donc :

$$n(\text{cm}^{-3}) = (2x) \times 6{,}02.10^{23}/[79{,}9 \text{ g.mol}^{-1}/4{,}26 \text{ g.cm}^{-3}]$$

D'autre part, le pouvoir thermoélectrique α est défini par α (V.K^{-1}) = (k/e) Ln (n/N_c)

x	n (cm^{-3})	n / N_C
0,00012	$7{,}70.10^{18}$	0,0043
0,00024	$1{,}22.10^{19}$	0,0068
0,00033	$2{,}12.10^{19}$	0,012
0,00047	3.10^{19}	0,016
00056	$3{,}6.10^{19}$	0,02
0,00068	$4{,}36.10^{19}$	0,024

On peut alors tracer la courbe représentant le pouvoir thermoélectrique en fonction de l'écart à la stœchiométrie :



On constate, d'une part, que le pouvoir thermoélectrique négatif caractérise la nature des porteurs de charge que sont les électrons, et, d'autre part, que sa valeur est d'autant plus faible que le nombre de porteurs est plus élevé.

Exercice 14.2. Pouvoir thermoélectrique du dioxyde de cérium non stœchiométrie

Le dioxyde de cérium CeO_2 possède un large domaine de non-stœchiométrie et les électrons créés sont des polarons, peu mobiles. Calculer, à partir de la relation 14.10 (*Chimie des solides*, p. 538), le pouvoir thermoélectrique pour x = 0,008, 0,04 et 0,2. Comparer avec les valeurs expérimentales : –300 $\mu V.K^{-1}$ (0,008), –200 $\mu V.K^{-1}$ (0,04) et –90 $\mu V.K^{-1}$ (0,2). Que peut-on en conclure ?

Les écarts à la stœchiométrie étant élevés, il est plus raisonnable de penser que les défauts potentiels sont des atomes de cérium interstitiels. Leur formation s'écrit :

$$2O_O^{\times} + 2Ce_{Ce}^{\times} \rightarrow O_2(\text{gaz}) + Ce_i^{4\bullet} + 4e^-$$

Le départ d'un atome d'oxygène libère deux électrons, chacun d'eux étant piégé par un atome de cérium Ce^{4+}, interstitiel ou non, si bien que la concentration en électrons est telle que : n = 2 x ≈ [Ce'] = [Ce^{3+}]. Le pouvoir thermoélectronique du dioxyde peut alors se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned}\alpha &= -189 \log_{10} b[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}] \\ &= -189 \log_{10} b[Ce^{3+}]/1 - [Ce^{3+}] \\ &= -189 \log_{10} b[2x/1 - 2x]\end{aligned}$$

Le coefficient b est égal à 1 dans ce cas simple d'un élément d^0– d^1 sans dégénérescence de spin. On obtient donc :

$CeO_{1,992}$ soit x = 0,008 d'où 2x/ 1–2x = 0,0162 et $\alpha = -282\ \mu V.K^{-1} \approx -300\ \mu V.K^{-1}$

$CeO_{1,96}$ soit x = 0,04 d'où 2x/ 1–2x = 0,0869 et $\alpha = -200\ \mu V.K^{-1} \equiv -200\ \mu V.K^{-1}$

$CeO_{1,8}$ soit x = 0,2 d'où 2x/ 1–2x = 0,66 et $\alpha = -33\ \mu V.K^{-1} \neq -90\ \mu V.K^{-1}$

On voit que le modèle est valable pour les deux premières valeurs, caractérisant un oxyde peu ou pas trop réduit mais certainement homogène, tandis que la dernière valeur correspond à un système plus complexe.

Exercice 14.3. Pouvoir thermoélectrique des spinelles mixtes $(Mn, V)_3O_4$

Considérons le spinelle $[Mn^{2+}]_T[(V^{3+})_2]_O O_4$. Cet oxyde peut être rendu non stœchiométrique en cation si l'on substitue partiellement le vanadium (III) par le manganèse (II), induisant ainsi l'apparition de vanadium (IV) par compensation de charge. Calculer le pouvoir thermoélectrique de ce spinelle en fonction du degré de substitution x dans l'oxyde $Mn_{1+x}V_{2-x}O_4$, où x représente également la concentration en trous $x = p = [V^{4+}]$.

La substitution du vanadium (III) par du manganèse (II) induit, en milieu oxydant, air ou oxygène, la formation de vanadium (IV) par compensation de charge si tous les sites anioniques restent occupés. Il y a un dopage en trous : excès de $Mn^{2+} = [V^{4+}] = p = x$. La formule du composé obtenu est alors $[Mn^{2+}]_T[(Mn^{2+})_x(V^{4+})_x(V^{3+})_{2-2x}]_O O_4$. Les sites d'accueil sont les sites O, soit 2 par unité formulaire. D'autre part, le pouvoir thermoélectrique d'un semi-conducteur p a pour expression :

$$\alpha = 189 \log[(N - p)/p]$$

où N est le nombre de sites d'accueil et p le nombre de trous. Dans le cas présent, il vient :

$$\alpha = 189 \log[2 - x/x]$$

On obtient donc :

x	0,1	0,2	0,3	0,4
α ($\mu V.K^{-1}$)	241	180	114	90

On remarque encore que :

- le pte est positif en raison de la nature des porteurs ;
- le pte diminue quand le nombre de porteurs augmente.

Exercice 14.4. Pouvoir thermoélectrique des spinelles mixtes (Fe, Co)$_3$O$_4$

On peut modifier la composition du spinelle $[Fe^{3+}]_T[(Co^{2+})(Fe^{3+})]_O O_4$ soit en ajoutant un excès de cobalt, soit en ajoutant un excès de fer (cf. exercice 12.6). Dans le premier cas, la substitution partielle du fer par le cobalt, sur le site O, entraîne une oxydation de ce dernier en Co(III) sous une forme bas spin BS $(t_{2g})^6$, contrairement au Co(II) qui se trouve dans un état haut spin HS. Dans le deuxième cas, la substitution partielle du cobalt (II) par le fer entraîne une réduction du Fe(II) sous la forme HS $(t_{2g})^4(e_g)^2$, tandis que le Fe(III) se trouve aussi dans le même état de spin. Calculer le pouvoir thermoélectrique des 2 composés Fe $Co_{1+x}Fe_{1-x}O_4$ et Fe $Co_{1-x}Fe_{1+x}O_4$ pour x = 0,1. Quelle est la valeur du facteur b de la relation 14.9 (*Chimie des solides*, p. 537) dans chaque cas ? Comparer avec les valeurs expérimentales trouvées (+650 μV.K^{-1} et –350 μV.K^{-1}).

---

a) Excès de cobalt

Le composé a pour formule :

$$\left[Fe^{3+}\right]_T \left[\left(Co^{2+}\right)\left(Co^{3+}\right)_x \left(Fe^{3+}\right)_{1-x}\right]_O O_4$$

La conservation de la charge et du sous-réseau anionique implique la substitution du fer trivalent par du cobalt trivalent, ce qui nécessite une atmosphère oxydante. Dans ce cas, il y a apparition de trous positifs puisque $Co^{3+} \equiv Co^{2+} + h^\circ$. Le pouvoir thermoélectrique a pour expression :

$$\alpha = (k/e)\,\mathrm{Ln}\,[b(2 - x/x)] \approx 189 \log_{10}[b(2 - x/x)]$$

Calculons le pte avec b = 1 et b = 2. Dans le premier cas, on obtient α = 241 μV.K^{-1} et dans le deuxième cas α = 298 μV.K^{-1}. On voit que la deuxième valeur se rapproche plus de la valeur expérimentale, 650 μV.K^{-1}, tout en étant très éloignée.

b) Excès de fer

On a vu que la substitution de Co^{2+} par Fe^{2+}, conduit au composé de type n :

$$\left[Fe^{3+}\right]_T \left[\left(Co^{2+}\right)_{1-x} \left(Fe^{2+}\right)_x Fe^{3+}\right]_O O_4$$

puisque $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$, avec les deux types d'ions dans état haut spin :

$$Fe^{3+}\left[(t_{2g})^3 (e_g)^2\right] + Fe^{2+}\left[(t_{2g})^4 (e_g)^2\right] \rightarrow Fe^{2+}\left[(t_{2g})^4 (e_g)^2\right] + Fe^{3+}\left[(t_{2g})^3 (e_g)^2\right]$$

On a doit donc avoir :

$$\alpha = (k/e)\,\mathrm{Ln}\,[b(x/2-x)] \approx 189\log_{10}[b(2-x/x)]$$

avec b = 2, ce qui donne $\alpha = -185\ \mu V.K^{-1}$.

Là aussi, la valeur calculée est plus faible que la valeur expérimentale $-350\ \mu V.K^{-1}$. Il est difficile d'interpréter cette divergence. On met souvent en cause l'ionisation intrinsèque, comme cela a été observé dans le monoxyde de manganèse MnO.

Index

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

R

S

